



# ESTUDO DO FABRICO E DA DEGRADAÇÃO DE AZULEJOS PORTUGUESES HISTÓRICOS

*Maria de Lurdes Moura Lopes Esteves Brito*

Tese apresentada à Universidade de Évora  
para obtenção do Grau de Doutor em História de Arte,  
Programa Doutoral Rede HERITAS – Estudo de Património

ORIENTADORES: *João Manuel Mimoso*  
*António Estevão Candeias*  
*Paulo Simões Rodrigues*

ÉVORA, SETEMBRO, 2016



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

**HERITAS HERITAS**  
Estudos de | Heritage  
Património Studies  
HERITAS [PhD] [REF.º: PD/00297/2013]

**U LISBOA** | UNIVERSIDADE  
DE LISBOA

FACULDADE DE BELAS-ARTES

INSTITUTO DE INVESTIGAÇÃO E FORMAÇÃO AVANÇADA



# ESTUDO DO FABRICO E DA DEGRADAÇÃO DE AZULEJOS PORTUGUESES HISTÓRICOS

Maria de Lurdes Moura Lopes Esteves Brito

Orientador:

*João Manuel Mimoso*

Coorientadores:

*António Estevão Candeias*

*Paulo Simões Rodrigues*

Tese apresentada à Universidade de Évora  
para obtenção do Grau de Doutor em História de Arte,  
Programa Doutoral Rede HERITAS - Estudo de Património

Évora, Setembro, 2016



*O mundo está cheio de respostas. O que demora é o tempo das perguntas.*

José Saramago in Memorial do Convento



Este trabalho de doutoramento foi realizado no Laboratório Nacional de Engenharia Civil e apoiado pelo Laboratório HERCULES na realização de análises e pelo Museu Nacional do Azulejo na cedência de amostras de ensaio.



Recebeu apoio da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, no âmbito do protocolo IMC-PROP/5170/2011.





## **Agradecimentos**

A origem da ideia de um trabalho sobre o azulejo português, integrando a historiografia da arte na necessidade imperiosa de conservar os objetos de estudo, entendendo as causas da sua degradação de maneira a contrariá-las, foi uma apresentação a que assisti em 2011, no Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC). Aí foram apresentados os trabalhos que se iniciaram no campo da degradação de azulejos históricos portugueses e que colocavam as questões partindo destes pressupostos.

Foi um desafio, já que a minha formação académica e profissional em conservação e restauro de azulejo não se enquadra na área da investigação nas ciências do património. Foi necessário um grande esforço de familiarização com técnicas de caracterização instrumental e ensaio, preparação de provetes e interpretação de resultados o que implicou, também, estudar e conhecer outras investigações. Foi muito gratificante e importante o conhecimento que adquiri e que complementa a minha formação e foi também, a abertura de uma nova via que pretendo aprofundar.

Ao longo destes cinco anos tive o apoio de instituições e de pessoas que me ajudaram a levar a bom porto este projeto e às quais quero expressar os meus mais sinceros agradecimentos.

O primeiro agradecimento deve ser dirigido à minha diretora, Maria Antónia Aleixo Pinto de Matos. O seu dinamismo em abraçar novas áreas de conhecimento na área do azulejo e da cerâmica e a sua aposta e incentivo na qualificação da equipa que dirige no Museu Nacional do Azulejo foram a razão para que este projeto pudesse ser concretizado. Estou muito grata pela amizade, confiança, incentivo, apoio e flexibilidade que demonstrou durante o percurso do trabalho.

Ao meu orientador, João Manuel Mimoso (LNEC), o promotor do tema de investigação, expressei o meu sincero agradecimento pela confiança que sempre depositou em mim. Agradeço tudo o que me ensinou, a sua inteira disponibilidade, interesse e acompanhamento ao longo dos trabalhos. As suas conversas serviram de inspiração e o rigor profissional, um modelo a seguir. Não esquecerei a sua generosidade, amizade e palavras de incentivo, mas também as críticas, que foram muito importantes para o meu crescimento profissional e pessoal. É com admiração e amizade que afirmo que foi um grande privilégio ter sido sua orientanda.

Ao meu coorientador, António Candeias (UÉ), agradeço o acesso aos equipamentos para as análises desenvolvidas durante a investigação no Laboratório HERCULES. Agradeço igualmente todo o interesse, acompanhamento, amizade e boa disposição que sempre pautou o desenvolvimento dos trabalhos.

Do mesmo modo, agradeço ao meu coorientador Paulo Simões Rodrigues (UÉ), por ter aceitado sair da sua área de conforto para abraçar este tema de cariz mais científico, numa perspetiva da multidisciplinaridade que se deseja para o património português, e neste caso, do azulejo. Agradeço todo o interesse, a amizade e disponibilidade sempre demonstrados.

Ao Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), na pessoa do Presidente do seu Conselho Diretivo, Eng<sup>o</sup> Carlos Pina, estou grata pelo acolhimento, interesse e acompanhamento do

meu estágio nesta instituição. Este agradecimento é extensível à equipa que me acolheu de forma simpática e profissional e com quem tive o prazer de poder conviver, trabalhar, aprender e trocar impressões. À Dória Costa pela sua postura sempre prestável e com quem aprendi muito sobre saís. O seu interesse pelo trabalho desenvolvido, as suas observações e sugestões serviram de reflexão; à Sílvia Pereira, pela sua inteira disponibilidade, apoio e acompanhamento; ao Luis Nunes, no apoio em laboratório, que me acompanhou e ajudou nas análises e preparação de superfícies polidas; ao António Santos Silva, pela disponibilidade sempre manifestada e pelos ensinamentos de química, assim como à Paula Menezes no apoio a outros trabalhos preparatórios e à simpatia com que ambos sempre me brindaram; à Luzia Barracha pela preparação das soluções alcalinas usadas neste trabalho; ao Sr. Costa e ao Sr. Ferreira pela ajuda no uso de maquinaria mais pesada; ao José Delgado Rodrigues pela boa disposição e relativização de alguns problemas; à Marluce Menezes e à Teresa Diaz Gonçalves. Não esquecerei a disponibilidade, apoio e amizade demonstrada por toda esta equipa com quem tive o privilégio de trabalhar.

Ao laboratório HERCULES, representado pelos Professores António Candeias e José Mirão, a quem estou em dívida, os meus agradecimentos por toda a disponibilidade na realização das análises, pois sem este apoio não teria sido possível alcançar os objetivos deste projeto. Ao José Mirão, acrescento ainda o agradecimento pela sua inteira disponibilidade na realização e interpretação de resultados das análises por XRD, acompanhamento e marcações para o SEM. Ao Luís Dias pelas muitas horas de SEM/EDS dedicadas aos azulejos e aos saís e à Patrícia Moita, pela realização das análises termogravimétricas.

Este doutoramento dependeu também do protocolo estabelecido entre o antigo Instituto dos Museus e da Conservação (IMC), atualmente Direção Geral do Património Cultural (DGPC), e a Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), através do financiamento das propinas por esta última instituição. À FCT e à DGPC os meus agradecimentos, pois sem esse apoio este projeto não teria sido possível.

Ao meu colega Alexandre Nobre Pais, que desde o início me incentivou em novos empreendimentos, deixo os meus sinceros agradecimentos. A sua amizade, generosidade, cuidados e palavras de motivação foram um apoio em momentos de maior cansaço. Aos restantes colegas do Museu Nacional do Azulejo expresso também os meus agradecimentos pela compreensão e apoio: João Pedro Monteiro, Dora Fernandes, Norberto Luis, Paulo Catarino, Graça Silva, Constança Lima, Helena Montiel, Teresa Henriques e Angélica Cabral. À minha colega, Porfíria Formiga, um agradecimento muito especial pelo cuidado na seleção de azulejos com particularidades menos comuns e pelo seu interesse nas investigações desenvolvidas. Agradeço a sua amizade e acompanhamento. Ainda do Museu, agradeço às bolsistas em Conservação e Restauro, Joana Bragança, Teresa Silva e, em particular, à Sofia Caldeira por todo o apoio, compreensão e amizade demonstrados durante este percurso.

À minha colega e companheira de percurso no doutoramento, Margarida Cavaco, pelas palavras de incentivo e pela amizade.

À Maria João Revez, minha colega de gabinete do LNEC, e à minha colega Inês Cardoso que embora tenha chegado mais tarde, ainda tive o prazer de ter como companheira no laboratório, a ambas agradeço a amizade e apoio.

Sem especificar nomes, agradeço também a todos os que me facilitaram o acesso e estudo aos locais inspecionados.

Também quero deixar uma palavra de agradecimento aos amigos que, à sua maneira, me acompanharam e deram o seu contributo. Ao Pedro Carichas, pela disponibilidade na resolução dos muitos problemas informáticos que surgiram; ao Pedro Magalhães no apoio com os programas de edição de imagem; à Sara, Carla, Marta e Mário Rui. Deixo também um agradecimento muito especial à Carolina, ao Tiago, à Gabriela, ao Artur e à Maria João, pelo apoio, amizade e acompanhamento durante todo o projeto. Muito contribuíram em dias mais felizes para o meu filho Ramiro, especialmente nas minhas ausências. O tempo de lazer que passámos juntos serviram também para recarregar energias.

Aos meus pais, a quem devo o que sou hoje, pelo seu apoio, carinho, amor e compreensão na minha menor disponibilidade. Aos meus avós que não puderam acompanhar este percurso, mas que estão sempre presentes na minha memória, sei que este momento os deixaria cheios de orgulho. À minha sogra Anita por todo o apoio que nos deu e pela sua amizade. Ao meu irmão Paulo, à Catarina e à restante família pelas palavras de incentivo e orgulho.

Ao meu adorado filho Ramiro, por não ter podido acompanhá-lo como devia, pela paciência e compreensão.

Por fim, ao Miguel,... por Tudo! Sem o seu apoio, carinho e compreensão este projeto não teria os alicerces necessários para a sua concretização.



## Resumo

O uso ininterrupto do azulejo em Portugal durante mais de cinco séculos estabeleceu um gosto nacional e definiu um entendimento deste tipo de revestimento sem paralelo noutros países. Esta herança cultural única é contudo frágil e sujeita a um decaimento contínuo. Muitos casos de degradação estão associados a eflorescências que são comumente apontadas como responsáveis. Mas a sua presença não é constante e pode ser circunstancial. Foram reflexões deste tipo que conduziram à investigação cujos resultados agora se apresentam.

A compreensão das causas da degradação e do papel dos seus agentes requer um conhecimento de base das matérias-primas e das técnicas da sua transformação, o que conduziu a incluir no presente trabalho um levantamento dos antigos processos de fabricação dos azulejos, desde finais do séc. XVI até ao século XIX.

Para a sistematização das formas de degradação *in situ*, correlacionando-as, quando possível, com a ocorrência de eflorescências, foram inspecionados 31 imóveis azulejados, distribuídos pelo território continental português.

As eflorescências resultam da secagem dos corpos cerâmicos dos azulejos molhados por soluções provenientes dos suportes. A avaliação da perigosidade de diversas dessas possíveis soluções foi feita através de ensaios de envelhecimento acelerado que pretendiam simular em laboratório condições que podem ter ocorrido em obra, com o objetivo de tentar reproduzir a degradação física encontrada, correlacionando-a com uma agressão que a possa ter causado.

Para a parte experimental foram utilizados azulejos portugueses dos séculos XVII ao XIX, alguns dos quais com fragilidades iniciais constituídas por defeitos de fabricação ou por degradações anteriores. Conseguiu-se reproduzir, quer fases iniciais de degradação, quer o aprofundamento de estados patológicos já existentes. Em particular obteve-se experimentalmente, cremos que pela primeira vez, o destacamento do vidrado sem material cerâmico aderente provando-se que, pelo menos nalguns casos, resulta de um ataque alcalino à interface entre o vidrado e a chacota.

*Palavras-chave: Azulejo histórico; degradação de azulejos.*

# Study of the manufacture and decay of historic portuguese azulejos

## Abstract

The uninterrupted use of *azulejos* in Portugal for over five centuries established a national style and led to an understanding of this kind of lining unparalleled in other countries. However, this unique cultural legacy is fragile and subject to continuous deterioration. Efflorescence is often seen on decayed *azulejos*, leading to a cause-effect association. But its presence may also be circumstantial. Considerations of this kind led to the research, the results of which are now presented.

Understanding the causes of decay and the role of its agents calls for knowledge of the raw materials and the techniques behind the production of *azulejos*, which led to a survey of how they were produced.

To systematise the forms of deterioration in situ, correlating them with the occurrence of efflorescence, a total of 31 properties decorated with *azulejos* were inspected throughout mainland Portugal.

Efflorescence results from the drying of the ceramic bodies of *azulejos* moistened by solutions that percolate through the walls. The danger posed by different solutions was assessed through accelerated ageing tests that intended to simulate in the laboratory the conditions that would be found on sites, so as to try and replicate under controlled conditions the physical deterioration found, correlating it with its agents.

For the tests, 17th to 19th century Portuguese *azulejos* were used, some of them with initial frailties owing to production defects or previous deterioration. It was possible to reproduce both the onset of decay, and the worsening of pre-existing damage. In particular we obtained, we believe for the first time, the detachment of the glazes with no ceramic material attached, proving that, at least in some cases, that recurring form of decay is the result of an alkaline attack to the interface between the glaze and the biscuit.

Key Words: Historical *azulejo*; Degradation of *azulejos*

# ÍNDICE

## Parte I

Apresentação .....	1
1. O azulejo e a sua importância no contexto da herança cultural portuguesa.....	1
2. Degradação dos azulejos e suas consequências na perda do património .....	5
3. Abordagem atual ao restauro de azulejos.....	6
4. Objetivos.....	7
5. Metodologia técnica .....	8
6. Estrutura da tese.....	13
1. Estado do conhecimento.....	15
1.1. O azulejo português como património cultural.....	15
1.2. Caracterização física e química de azulejos.....	19
1.3. Degradação .....	25
1.3.1. Intervenções.....	36
2. Fabricação de azulejos .....	39
2.1. Os barros.....	41
2.2. A manufatura de ladrilhos/azulejos.....	49
2.3. Fornos cerâmicos e seu enforamento .....	52
2.4. Vidrado e vidragem.....	64
2.5. Cores e decoração.....	70
3. Técnicas de caracterização e equipamentos.....	81
3.1. Observação por microscopia ótica (MO) .....	81
3.2. Observação e análise por microscopia eletrónica de varrimento com microanálise (SEM/EDS). .....	84
3.3. Difractometria de Raios X (XRD) .....	85
3.4. Análise termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA) .....	86
3.5. Porosimetria de intrusão de mercúrio (MIP).....	87
3.6. Propriedades hídricas .....	88
3.6.1. Capacidade de imbibição e coeficiente de capilaridade.....	88
3.6.2. Determinação de massas volúmicas e porosidades .....	89
4. Resultados das inspeções a obras .....	91
4.1. Casos de estudo .....	91

4.2.	Resultados globais .....	92
4.2.1.	Cloreto de sódio (halite) .....	99
4.2.2.	Carbonato de sódio (trona) .....	102
4.2.3.	Sulfato de cálcio .....	104
4.2.4.	Sulfato de magnésio .....	106
4.2.5.	Sulfato de sódio .....	108
4.2.6.	Sulfato e nitrato de potássio .....	109
4.2.7.	Cloreto de magnésio .....	110
4.2.8.	A degradação de azulejos de Coimbra .....	110
4.2.9.	Azulejos com danos sem sais associados .....	113
4.3.	Considerações finais .....	115
5.	Amostras estudadas e caracterização .....	119
5.1.	Amostras usadas no ensaio de envelhecimento salino .....	119
5.1.1.	Caracterização química-mineralógica .....	125
5.1.2.	Caracterização física .....	133
5.1.3.	Porosidade e propriedades hídricas .....	142
5.2.	Amostras usadas nos ensaios de envelhecimento alcalino .....	144
5.3.	Amostras usadas nos ensaios com carbonato de sódio .....	148
6.	Campanha experimental .....	151
6.1.	Princípio e finalidade dos ensaios de envelhecimento acelerado .....	151
6.2.	Técnicas de envelhecimento aplicadas ao azulejo .....	152
6.3.	Ensaio de envelhecimento salino com cloreto de sódio .....	154
6.3.1.	Preliminares .....	155
6.3.2.	Protocolo de ensaio .....	156
6.3.3.	Duração do ensaio .....	160
6.3.4.	Resultados .....	160
6.3.5.	Discussão dos resultados com cloreto de sódio .....	167
6.4.	Ensaio de envelhecimento alcalino com hidróxidos .....	170
6.4.1.	Preliminares .....	170
6.4.2.	Princípio da simulação experimental .....	172
6.4.3.	Soluções alcalinas e duração dos ensaios .....	172
6.4.4.	Resultados .....	173
6.4.5.	Discussão dos resultados do envelhecimento alcalino com hidróxidos .....	178
6.5.	Ensaio de envelhecimento na presença de carbonato de sódio .....	181

6.5.1.	Princípio da simulação experimental .....	181
6.5.2.	Resultados .....	184
6.5.3.	Discussão dos ensaios com carbonato de sódio .....	187
7.	Final .....	189
7.1.	Revisão dos objetivos .....	189
7.2.	Conclusões do trabalho .....	191
7.2.1.	Inspeções <i>in situ</i> .....	191
7.2.2.	Simulação experimental da degradação .....	194
7.2.3.	Recomendações para as intervenções .....	197
7.3.	Novos conhecimentos gerados pelo projeto.....	200
7.4.	Vias de investigação futura.....	201
	Fontes e Referências Bibliográficas.....	205
	Publicações realizadas neste período enquadradas na investigação realizada.....	221

## **Parte II**

### ANEXOS

Anexo 1: Fichas dos edifícios analisados

Anexo 2: A - Fichas de caracterização física e química-mineralógica dos azulejos

B- Ficha de evolução aos ensaios de envelhecimento

## Lista de Figuras

Figura 0.1: Revestimento decorativo com azulejos do séc. IX no mirabe da Grande Mesquita de Kairouan	1
Figura 0.2: a) Painel da Igreja da Misericórdia de Viana do Castelo; b) O arcanjo e o emolduramento estão delineados pela junta de recorte; c) As cabeças das figuras surgem recortadas e reintegradas no fundo, para caberem na composição	4
Figura 0.3: Dois casos de trona in situ associados com a delaminação do vidro sem vestígios de chacota e as bolhas que geralmente antecedem um destacamento: a) Capela do Paço de Massarelos, Data de inspeção: Julho/2013; b) Capela da Quinta d'Água, Montijo	11
Figura 0.4: Imagem de SEM e espectro EDS de géis de Si-K-Ca típicos das reações alcali-silica sob o vidro destacado num azulejo do século XVII (LNEC / SEM JEOL-6400 e amostra com recobrimento Au/Pd)	12
Figura 1.1: Pormenor de alguns recozimentos para disfarçar defeitos de fabricação: A – preenchimento de uma área que terá ficado sem vidro; B – preenchimento de uma área com enrolamento, usando esmalte azul	24
Figura 1.2: Imagens de SEM representando três formas de propagação de craquelé do tipo 2: a) Fissuração horizontal na interface vidro/chacota (provete C6, século XVIII) com destacamento tipo C; b) Fissuração vertical com propagação horizontal na chacota (provete AZ03, Fábrica Roseira, século XIX); c) Fissuração vertical do vidro com ponte estabelecida entre craquelé, no interior da chacota a uma distância de grandeza da espessura do vidro (provete C3, “espiga”, século XVII). b) e c) correspondem ao destacamento de vidro do tipo L	27
Figura 1.3: Pormenor da degradação encontrada com eflorescências e destacamentos de vidro, chacota e massas de preenchimento	37
Figura 2.1: Representação de uma olaria e do lugar onde se preparavam os barros	46
Figura 2.2: Tanque e pia de preparação do barro: A – pia onde se desfaz o barro; B – suporte elevado para a passagem da água cheia de barro através da peneira; C – tanque que recebe o barro depois de passado pela peneira	47
Figura 2.3: a) A pá e os dois tipos de enxada serviam para revolver o barro nos tanques, sendo a primeira usada nos baldes; b) Barrilete; c) Peneira; d) Palheta	47
Figura 2.4: Interior de uma oficina onde se vê o barro a ser pisado e à direita as placas de barro amontoadas depois de terem sido amassadas e batidas	49
Figura 2.5: Imagem ilustrativa de uma bancada e com o que é necessário à produção de ladrilhos	50
Figura 2.6: Maço que serve para bater o barro	51
Figura 2.7: A marca impressa na superfície de um azulejo de cercadura parece concordar com a ponta de um maço	51
Figura 2.8: Desenhos de Piccolpasso com a planta e partes que compõem um forno cerâmico do século XVI	54

Figura 2.9: Ilustração de um forno usado para a cozedura de ladrilhos e louça (vista em corte de perfil e de topo)	55
Figura 2.10: Ilustração de um outro forno usado para cozer a louça nas fábricas de Coimbra (vista de frente, em corte de perfil e de topo)	55
Figura 2.11: a) Os escorridos no azul mais escuro mostram que o azulejo foi cozido na vertical ou, pelo menos, inclinados (Col. MNAz, azulejo do século XVII); b) tardozes de um painel de padronagem policromo do século XVII que mostram o reaproveitamento de azulejos não comercializados na primeira produção (Inv. 9033Az); c) marca de colagem, possivelmente, de um outro azulejo (Col. MNAz, azulejo século XVIII, refª e, b24)	57
Figura 2.12: Defeitos de cozedura causados pelo recozimento e efeito das cinzas. a) Refervido (Col. MNAz, séc. XVII-XVIII); b) Crateras e pigmentação cinzenta resultante do contacto das cinzas (Col. MNAz, azulejo da produção de Coimbra, século XVIII, refª G3 D); c) Perda da cor amarela ou laranja por excesso de temperatura de cozedura (MNAz, séc. XVII, refª L18)	58
Figura 2.13: Vista de frente e em corte de perfil, de um forno vertical composto por três corpos: fomalha e duas câmaras de cozedura	59
Figura 2.14: Forno do mesmo tipo usado na Fábrica da Fonte Nova em Aveiro com cozeduras de 28 horas. Em C é cozida a chacota; a louça vidrada em B; D corresponde à fomalha e E o cinzeiro; F é a chaminé ou buzinote	59
Figura 2.15: Simulação da arrumação de azulejos: a) na vertical; b) em cunha	64
Figura 2.16: Moinhos que serviam para moer o vidrado: a) moinho de mão [Piccolpasso]; b) moinho movido a cavalos ou bois	68
Figura 2.17: Retoques para disfarçar defeitos de fabricação no vidrado em azulejos de diferentes séculos de produção: enrolamento (MNAz, séc. XVII-XVIII, refª. A 159; séc. XVIII, refª. A15 D; séc. XIX, padrão atribuível à Fábrica Roseira, s/identificação)	70
Figura 2.18: Três tipos de pincéis usados na pintura cerâmica, desenhados por Piccolpasso	70
Figura 2.19: Alguns dos utensílios usados na preparação das cores: a) Placa de mármore com moleta e almofariz que servem para moer os pigmentos; b) Crivo e peneira para as matérias que compõem as cores	73
Figura 2.20: Dois casos de uma má composição a partir de gravuras: a) o focinho do javali tem o formato de um bico de pato; b) as duas mãos são da direita e as perspetivas também estão erradas (Prédio anexo à Igreja de S. José dos Carpinteiros, Lisboa)	76
Figura 2.21: a) o esboço foi feito livremente a pincel perceptível nos traços azuis mais claros que mostram por exemplo a mudança de posição do bastão, do panejamento ou no desenho do rosto na figura que representa o diabo (Igreja de Santa Marta, Évora); b) alguns contornos (a estilete?) ficam evidenciados no vidrado (MNAz, Jesus entre os doutores, Inv. Nº 1760); c) a textura do papel ficou marcada por pressão no vidrado e foi acentuado pela cor. Neste caso o papel foi encostado ao vidrado pulverulento pela face errada (MNAz, s/Inv, Coimbra)	77
Figura 2.22: Algumas técnicas decorativas usadas na pintura: a) folhagem a esponjado (Igreja da Nª. Srª. da Conceição, Peniche); b) esgrafitado (MNAz, Apocalipse - Mulher da Babilónia); c)	78

pulverização a sopro (MNAz, Cortejo de Neptuno e Anfitrite, Inv. Nº. 141)	
Figura 2.23: Vidrados com marcas “fantasma” dos azulejos que foram colocados por cima: a) código em negativo do tardo do azulejo “d24” (Igreja de S. Domingos, Montemor-o-Novo); b) transferência da pintura (Convento da Graça, Lisboa)	78
Figura 3.1: Microscópio ótico Zeiss Axioplan MC100 (LNEC)	81
Figura 3.2: Análise de provete durante um ensaio de envelhecimento com lupa binocular Meiji EMZ-TR e câmara Bresser (LNEC)	81
Figura 3.3: Lupa binocular Leica M80 com câmara incorporada (MNAz)	81
Figura 3.4: Colagem das amostras em lâminas de vidro previamente despolidas	82
Figura 3.5: Corte e desbaste das amostras no equipamento Petro-Thin (LNEC)	82
Figura 3.6: Desbaste manual com movimentos em “8” em pó abrasivo de 9 µm, com a lâmina fixa num porta-amostras	83
Figura 3.7: Polimento manual com panos e pulverizadores de pó de diamante no equipamento mecânico DAP-V, Struers (LNEC)	83
Figura 3.8: Corte fino em equipamento Logitech IsoMet 4000 (LNEC)	83
Figura 3.9: Primeiro polimento em equipamento Logitech PM5 (LNEC)	83
Figura 3.10: Polimentos mecânicos no equipamento LaboPol-35, Struers (LNEC)	83
Figura 3.11: Equipamento HITACHI 3700N de análise MEV/EDX (HERCULES)	84
Figura 3.12: Moagem em moinho de pilão e almofariz Retsch (LNEC)	85
Figura 3.13: Pó montado em porta-amostra	85
Figura 3.14: Difratómetro de raios-X Bruker AXS-D8 Discover (HERcules)	86
Figura 3.15: Equipamento de análise TG-DTA Netzsch STA 449 F3 Jupiter (HÉRCULES)	86
Figura 3.16: Preparação de um exemplar de chacota para análise	87
Figura 3.17: Porosímetro de mercúrio Quantachrome Autoscan (LNEC)	87
Figura 3.18: Azulejos durante a imbibição	88
Figura 3.19: Durante o ensaio	88
Figura 4.1: Distribuição das espécies salinas de acordo com a área geográfica definida pela proximidade costeira ou no interior	97
Figura 4.2: a) Destacamento de vidrado de localização indiferenciada na forma de pontos com pequenas eflorescências de cloreto de sódio; b) Um estado mais avançado na perda de vidrado	97
Figura 4.3: Ocorrência e associações dos sais encontrados nos diferentes conjuntos	98
Figura 4.4: a) Cristalização de sais com arenização da chacota e película folhosa salina que ultrapassa a periferia do vidrado. A película localiza-se na interface vidrado/chacota (o vidrado está solto nesta zona) propagando-se paralelamente ao contorno da falha de vidrado	99
Figura 4.5: a) Crosta de sal em tubo que perfila o contorno duma lacuna. O vidrado mostra	100

linhas de rutura pela perda de ligação com o substrato. A chacota exposta é lisa evidenciando laminação limpa do vidrado. b) Pústulas de sal

Figura 4.6: a) Degradação localizada, de formato circular, acompanhada de eflorescências. Estas poderão ter origem em pequenos pontos de destacamento de vidrado 101

Figura 4.7: a) As eflorescências filamentosas ocorrem a delinear o contorno do vidrado. Craquelé evidenciado e chacota com aparência pulverulenta 101

Figura 4.8: Duas imagens representativas da evolução na degradação dos azulejos que decoram o interior da Capela de Nossa Senhora dos Remédios, em Peniche. Na imagem a), datada de 1960-1970 (autoria: JMSS. Col. Azulejaria portuguesa, FCG-Biblioteca de Arte), a boa conservação dos azulejos da abóbada contrapõe-se ao estado de degradação patente em abril de 2013 (b). Em c), um pormenor da degradação 102

Figura 4.9: a) A chacota de um fragmento destacado tem um aspeto consolidado amarelo acastanhado com pequenas crostas salinas à superfície 102

Figura 4.10: A ocorrência da trona nas formas de eflorescência (a) e concreção (b). Em c), imagem SEM de cristais de compostos de sódio com hábito em placas alongadas das eflorescências apresentadas na figura 4.11 103

Figura 4.11: Perda de vidrado e eflorescências de trona, nos anos de 2007 (a) e 2013 (b) num dos painéis da Capela do Paço de Massarelos, em Oeiras ; c) difractograma da eflorescência (todos os picos presentes correspondem ao perfil difractométrico da trona) 104

Figura 4.12: Cristalizações de sulfato de cálcio num mesmo azulejo e colheita de amostra. a) Perda de vidrado em círculo expondo cristalizações de sais na chacota e no centro núcleo escurecido. À direita do dano, início do empolamento em círculo a partir de um outro poro; b) O vidrado destacou-se ao toque e o acesso ao interior permitiu confirmar a presença de uma substância salina na interface vidrado/chacota; c) Mapa da distribuição elementar por EDS sobreposta à imagem SEM da concreção de sulfato de cálcio colhida em b) 105

Figura 4.13: a) Concreção em espiral na linha de fratura; b) imagem SEM da concreção com os cristais em escama de  $\text{CaSO}_4$ , compactados 105

Figura 4.14: a) Perda de vidrado a partir das arestas e vértices; b) a imagem de pormenor mostra a exfoliação fina da chacota e fissuração do vidrado, criando nova frente de destacamento 106

Figura 4.15: Concreções de sulfato de cálcio sobre a chacota com a respetiva imagem SEM ilustrando o hábito em plaquetas 106

Figura 4.16: a) Extensa perda de vidrado. Na chacota, crostas salinas e desagregação do material cerâmico à superfície; b) mapa de análise elementar EDS sobreposta a imagem SEM onde o sal predominante é o sulfato de magnésio 107

Figura 4.17: Padrão de degradação na área inferior do revestimento: a partir dos vértices com prolongamento para as arestas 108

Figura 4.18: Chacota com crostas que demarcam veios semicirculares e empolamentos. As novas frentes de destacamento são evidenciadas pelas linhas de rutura do vidrado, de 108

propagação paralela e sempre maior – área central do painel ↑≈3m	
Figura 4.19: a) Eflorescências pulverulentas de sulfato de sódio circunscritas às juntas e arestas dos azulejos; b) imagem SEM da amostra colhida em a) ilustrando uma morfologia do sal em pequenas plumas	108
Figura 4.20: Resultados obtidos pela análise SEM/EDS das eflorescências de sais colhidas na Igreja de Santiago, em Évora (I/13)	109
Figura 4.21: a) Pormenor da perda de vidro e desagregação alveolar da chacota; b) mapa de análise elementar EDS do cloreto de magnésio sobreposto a imagem SEM	110
Figura 4.22: a) Azulejos com perda de vidro associável à proximidade da pia de água benta; b) imagem SEM do verso de um fragmento colhido em a) onde se reconhecem cristais cúbicos de NaCl	111
Figura 4.23: Perda de vidro e chacota com incidência nos vértices e arestas	111
Figura 4.24: Perda de vidro a partir do centro	111
Figura 4.25: Perda de vidro em mosaico com chacota aderente. A superfície cerâmica evidencia o entalhe deste destacamento	112
Figura 4.26: Perda limpa de vidro ao centro. A chacota lisa evidencia o craquelé original do tipo 1 que se propagava para o interior do cerâmico	112
Figura 4.27: Perda da decoração, empolamentos e vidro com craquelé denso	112
Figura 4.28: a) Delaminação da chacota por subflorescências; b) mapa de análise elementar EDS sobreposta à imagem de uma área onde o sal predominante é o sulfato de cálcio	113
Figura 4.29: a) Eflorescências filamentosas e macias de sulfato de magnésio; b) imagem SEM com seleção para análise pontual por EDS	113
Figura 4.30: Perda de vidro a partir das arestas e, à direita, pequena inclusão na chacota com correspondência à perda de vidro e onde também se nota a delaminação da chacota	114
Figura 4.31: a) Perda de vidro circular e ao centro; b) empolamento em forma de vulcão a partir de um poro; c) manchas castanhas (de origem biológica?) que delimitam poros e onde é perceptível a perda de ligação vidro/chacota	114
Figura 4.32: Perda de vidro em azulejos de interior sem sais associados. a) frontal de altar da Capela das Albertas, MNAA; Claustro, MNAz; Sacristia da Sé de Viseu	115
Figura 5.1: Espectro de XRF do vidro branco com os picos de estanho nos azulejos C5 (vermelho), C6 (azul) e C7 (verde)	126
Figura 5.2: Imagem em SEM/EDS acompanhada da imagem do respetivo provete. Nas vistas de secções a camada superior (cinzento claro) corresponde ao vidro, onde num grande número de casos é possível a identificação do tipo de craquelé. A camada inferior (cinzento médio) é a chacota	136
Figura 6.1: Isolamento das faces laterais deixando livre uma aresta natural de evaporação	156
Figura 6.2: Contorno e abertura para encaixe do provete	156

Figura 6.3: Célula de envelhecimento	156
Figura 6.4: Contaminação inicial com NaCl	157
Figura 6.5: Células de envelhecimento durante o ciclo de secagem	158
Figura 6.6: Pesagem do provete após o ciclo de secagem. A caixa serviu de recetáculo da matéria desprendida do tardoz	158
Figura 6.7: Processo de imbibição pelo tardoz	159
Figura 6.8: Sistema de proteção para evitar perda de água por evaporação	159
Figura 6.9: Um dos provetes: a) Cp1 no fim do ensaio com eflorescências; b) a dessalinização removeu o sal resultando em novos destacamentos do vidrado	160
Figura 6.10: Progressão do envelhecimento do provete B7: a) condição inicial (ciclo 0); b) pormenor da área onde surgiu o dano por rutura do vidrado na 2ª série; c) a fissuração à volta do defeito é evidenciada pela eflorescências no fim da 5ª série dos ciclos	161
Figura 6.11: EMP2: a) antes dos ensaios; b) e c) destacamento total do vidrado	161
Figura 6.12: Progressão da degradação do C6: a) ciclo 0; b) 3ª série; c) fissuração, empolamento da chacota e destacamento do vidrado (último ciclo da 5ª série)	162
Figura 6.13: Correspondência entre fragilidades pré-existentes reveladas no SEM das amostras de caracterização e a perda de vidrado nos ensaios de envelhecimento dos azulejos C3 (a, b) e C6 (c, d)1	162
Figura 6.14: Progressão do envelhecimento dos provetes C3, C4 e C2: a) 1ª série (0); b) 3ª série; c) último ciclo da 5ª série	163
Figura 6.15: Progressão do envelhecimento do provete B2: a) ciclo 0; b) 3ª série; c) última série após dessalinização final; d) pormenor da separação do vidrado; e) resultados obtidos com a penetração de tinta vermelha	164
Figura 6.16: Progressão da degradação nos provetes Cp1 e Cp2: a) ciclo 0; b) e c) pormenor da área danificada, respetivamente na 3ª e 5ª série mostrando empolamento e fissuração	165
Figura 6.17: Amostra F1: a) sem danos após o ensaio de envelhecimento; b) perda de vidrado no ensaio pull-off; c) verso de uma lâmina de vidrado	165
Figura 6.18: Abertura das tampas para encaixe dos provetes	171
Figura 6.19: Frente e verso com os provetes montados	171
Figura 6.20: Aplicação de silicone para vedar a tampa no encaixe	171
Figura 6.21: Reposição dos níveis de solução	171
Figura 6.22: Célula de envelhecimento	171
Figura 6.23: Esquema de montagem das células de envelhecimento	171
Figura 6.24: Células de envelhecimento no interior da estufa Heraeus a 60 °C (LNEC)	173
Figura 6.25: Exsudação a partir das linhas de craquelé no provete ASR2	174
Figura 6.26: Empolamento e destacamento do vidrado no provete ASR5	174

Figura 6.27: Desníveis das tesselas definidas pelo craquelé no provete ASR4	174
Figura 6.28: Pústulas fechadas na superfície do vidrado no provete ASR3	174
Figura 6.29: Diagrama XRD da eflorescência colhida depois do ensaio	176
Figura 6.30: Empolamento e destacamento do vidrado (NaCa2)	177
Figura 6.31: Novas fissuras circundando os poros, causadas pelo início do destacamento (NaCa2).	177
Figura 6.32: Solubilidade em água do carbonato de sódio relativamente à temperatura (baseado na tabela 6.6)	182
Figura 6.33: Azulejo AZ01 antes e durante o ensaio 1, verificando-se a acentuação de craquelé	185
Figura 6.34: Provete AZ01 antes e depois do ensaio 2: a) fissuração do provete (após a 1ª semana a $9 \pm 2$ °C); b) a mesma área com delaminação da chacota e destacamentos no fim do ensaio; c) empolamento e fracturação do vidrado; d) danos ocorridos após o ensaio	185
Figura 6.35: Estado do provete AZ02 antes e após o ensaio 2: a) demarcação do craquelé no final do ensaio; b) frente de destacamento a partir da aresta	185
Figura 6.36: Danos ocorridos no ensaio do provete AZ03 antes e após o ensaio 2: a) rutura e empolamento de vidrado (às 10 semanas); b) após ensaio; c) detalhe do canto esquerdo. O destacamento do vidrado ocorre com uma fina camada de chacota agarrada e é acompanhado da delaminação do suporte cerâmico	186
Figura 6.37: Difractograma de raios X da amostra de eflorescência colhida depois do ensaio: K – Kalicinite (bicarbonato de potássio); G – Gaylussite (carbonato de sódio cálcio hidratado $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ); Th – Termonatrite (carbonato de sódio $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); T – Trona $\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); F – Feldspatos; C – Calcite; Q – Sílica	187
Figura 7.1: Perda progressiva de vidrado a partir das arestas [Igreja de São Domingos, Viana do Castelo]..	192
Figura 7.2: Destacamento de vidrado a partir dos vértices [Igreja da Misericórdia, Évora]	192
Figura 7.3: Inclusões no interior da chacota que levaram à fratura do azulejo	193
Figura 7.4: As inclusões (vermelhas) correspondem a áreas com perda de vidrado [Ermida de Nossa Senhora da Paz, Montemor-o-Novo]	193
Figura 7.5: Delaminação da chacota a partir dos filamentos de barro vermelho	193
Figura 7.6: O mesmo padrão de degradação “em vulcão” a partir dos poros nos azulejos do Convento da Graça e no Claustro do MNAz	194

## Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Listagem de imóveis e conjuntos inspecionados com a respetiva associação à degradação e sais encontrados. Na coluna da esquerda “L” e “I” correspondem, respetivamente, à localização geográfica no litoral ou no interior .....	93
Tabela 5.1: Azulejos estudados sistematizados por época de produção1.....	120
Tabela 5.2: Composição química do vidro (análise semi-quantitativa) de 27 azulejos, agrupados e distribuídos evolutivamente por períodos de produção dos séculos XVII, XVIII e XIX (wt%, normalizado a 100%).....	127
Tabela 5.3: Composição química da chacota por EDS com duas zonas de observação agrupados e distribuídos evolutivamente por períodos de produção dos séculos XVII, XVIII e XVIII-XIX, em wt.%. As colunas com o símbolo + e a cinzento correspondem às zonas mais próximas da interface; os valores nas colunas com símbolo ++ são de áreas mais afastadas da interface..	129
Tabela 5.4: Percentagem de carbonatos nas chacotas por TGA/DTA .....	130
Tabela 5.5: Composição mineralógica das chacotas por XRD. A referência Mg que surge com alguns valores corresponde à forma mineral magnésiana. Os valores semi-quantitativos representam a % de cada fase em relação à totalidade das espécies cristalinas constantes da Tabela: Quartzo $\text{SiO}_2$ ; Anortite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ; Diópsido $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ ; Gelenite $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ ; Calcite $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ; Andradite $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ; Wollastonite $\text{CaSiO}_3$ ; Muscovite $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ; Leucite $\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$ ; Sanidina $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ ; Microclina $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ; Akermanite $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ; Escapolite $(\text{Na},\text{Ca})_4(\text{Al},\text{Si})_3\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{CO}_3,\text{SO}_4)$ ; Analcite $\text{NaAlSi}_2\text{O}_8$ ; Perovskite $\text{CaTiO}_3$ .....	132
Tabela 5.6: Espessuras dos vidrados obtidas no SEM .....	137
Tabela 5.7: Observação macroscópica de seções das superfícies de corte dos azulejos .....	139
Tabela 5.8: Dados referentes à porosidade, capacidade de imbibição à pressão ambiente (CI), coeficiente de capilaridade (CC) e modas.....	143
Tabela 5.9: Azulejos usados nos ensaios de envelhecimento alcalino .....	144
Tabela 5.10: Observação macroscópica dos azulejos usados nos ensaios de envelhecimento alcalino .....	146
Tabela 5.11: Azulejos usados no ensaio com carbonato de sódio.....	148
Tabela 5.12: Observação macroscópica dos azulejos usados no ensaio de envelhecimento com carbonato de sódio .....	149
Tabela 6.1: Resumo dos resultados: “D”= degradação na dessalinização antes do ciclo inicial; “AG”= degradação adicional durante os ciclos de envelhecimento acelerado (as linhas cinzentas são referentes às amostras que não sofreram degradação macroscópica durante os ciclos de envelhecimento); “DD” = degradação na dessalinização final.....	166
Tabela 6.2: Registo dos primeiros danos para cada provete em função do tempo de exposição ao hidróxido de sódio.....	173
Tabela 6.3: Imagens obtidas antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado com hidróxido de sódio .....	175
Tabela 6.4: Registo dos danos para cada provete em função do tempo de exposição à solução combinada dos hidróxidos de sódio e de cálcio.....	177

Tabela 6.5: Imagens obtidas antes do início e após o fim do envelhecimento acelerado sob a ação conjunta dos hidróxidos de sódio e de cálcio. Cada provete é acompanhado de fotografia em SEM-EDS da ligação das duas camadas, antes e após o ensaio .....	178
Tabela 6.6: Solubilidade do carbonato de sódio anidro em água em função da temperatura [Apelblat e Manzurola 2003].....	182
Tabela 6.7: Danos verificados no decorrer dos ensaios de envelhecimento.....	184
Tabela 6.8: Imagens em SEM/EDS de cada azulejo. Na primeira coluna, as imagens representativas das condições iniciais antes dos ensaios e nas duas outras colunas, os resultados obtidos nos dois ensaios de envelhecimento .....	186
Tabela 7.1: Alguns dos sais encontrados <i>in situ</i> com os respectivos valores de HR e temperatura de equilíbrio [Watt e Colston, 2016].....	199

## Lista de Siglas e Abreviaturas

AHMOPTC	Arquivo Histórico do Ministério das Obras Públicas, Transportes e Comunicações
Al	Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
ANTT	Arquivo Nacional Torre do Tombo
ASR	Alkali-silica reaction (Reação alcali-sílica)
B	Bom estado de conservação, embora apresente algum craquelé e pequenas falhas
C	Vidrado com craquelé demarcado ou, em fórmulas químicas, o elemento <i>carbono</i>
Ca	Cálcio
CaO	Óxido de cálcio
Cap.	Capítulo
CC	Coeficiente de capilaridade
Cl	Capacidade de imbibição à pressão ambiente
Col.	Coleção
Cp	Falhas de vidro no centro com progressão para as arestas
CuO	Óxido de cobre
Doc.	Documento
DTA	Differential Thermal Analysis (Análise térmica diferencial)
El	Elemento
EMP	Vidrado com sinais de separação da chacota (empolamento)
F	Vidrado pardo atribuível a uma formação deficiente da estrutura amorfa
FCG	Fundação Calouste Gulbenkian
Fe	Ferro
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro
fl.	Fólio
HR	Humidade Relativa
K	Potássio
K <sub>2</sub> O	Óxido de potássio
L.	Livro
LNEC	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
MgO	Óxido de magnésio
MIP	Mercury Intrusion Porometry (Porosimetria de intrusão de mercúrio)
m/m	Massa de soluto por massa de solução
MNAA	Museu Nacional de Arte Antiga
MNAz	Museu Nacional do Azulejo
MVA	Massa Volúmica Aparente
MVR	Massa Volúmica Real
Na	Sódio
Na <sub>2</sub> O	Óxido de sódio
of.	Ofício
OH <sup>-</sup>	Hidróxido
p.	Partes
Pb	Chumbo
PbO	Óxido de chumbo
Pc	Falhas de vidro nas arestas com progressão para o centro
Ref <sup>a</sup>	Referência
RFR	Real Fábrica do Rato
s/d	Sem data
s/Inv	Sem número de Inventário atribuído
Séc.	Século

SEM/EDS	Scanning Electron Microscopy with Energy-Dispersive Spectroscopy (Microscopia eletrónica de varrimento com microanálise)
Si	Silício
SiO <sub>2</sub>	Sílica
SnO <sub>2</sub>	Óxido de estanho
TGA	Thermo-Gravimetric Analysis (Análise termogravimétrica)
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titânio
TMA	Teor Máximo de Água
UÉ	Universidade de Évora
wt.%	Percentagem ponderal
XRD	X-Ray Diffraction (Difração de Raios X)
XRF	X-Ray Fluorescence (Fluorescência de Raios X)
ZnO	Óxido de zinco
↑≈	Altura aproximada

# Apresentação

---

Este doutoramento em História da Arte está integrado no programa doutoral HERITAS em Estudos do Património.

Partindo do campo científico da História da Arte, a abordagem aqui apresentada é multidisciplinar na perspetiva mais abrangente do Património. É focada na problemática da degradação do azulejo enquanto objeto artístico, condição que implica que a aplicação dos procedimentos técnicos deva ter em consideração o significado cultural dos objetos. No azulejo histórico, assim como noutros bens culturais, existe uma parte física que tem sido pouco estudada e sem a qual o azulejo deixa de existir. Walter Benjamin [Benjamin, 1992: 79] refere a importância da matéria na sua reflexão “A Obra de Arte na Era da sua reprodutibilidade técnica” publicada em 1955 quando define que “*A autenticidade de uma coisa é a soma de tudo o que desde a origem nela é transmissível, desde a sua duração material ao seu testemunho histórico*”. A autenticidade do Azulejo incorpora o decurso da sua existência, as características de fabricação, as suas propriedades físicas e química-mineralógicas, a decoração com a sua pátina e a própria degradação que testemunha a sua vivência mas que deve ser controlada sob pena de se perder tudo o resto. A possibilidade de conservar sem consequências funestas depende do entendimento das causas da degradação e dos mecanismos de atuação dos seus agentes.

## **1. O azulejo e a sua importância no contexto da herança cultural portuguesa.**

Os revestimentos azulejares portugueses constituem uma das mais originais contribuições do País para o legado artístico mundial. Grandes composições figurativas ou de padrão foram usadas para revestir e decorar, por vezes totalmente, o interior de espaços religiosos ou de habitação. A aplicação destes conjuntos extravasou também para o exterior, revestindo claustros e jardins, chegando mesmo a preencher fachadas quando a produção do azulejo se tornou mais industrial durante o século XIX.

O azulejo, uma placa em geral quadrada de faiança que recebe decoração vítrea numa das faces, começou a ser utilizado como revestimento decorativo de paredes no mundo islâmico,

antes do ano 1000, como demonstram as aplicações de Kairouan, na Tunísia, com grande efeito decorativo (Fig. 0.1).



Figura 0.1: Revestimento decorativo com azulejos do séc. IX no mirabe da Grande Mesquita de Kairouan. [Fonte: Wikimedia Commons; autor: Citizen59; imagem trabalhada / Acesso: 16/06/2016]

Por influência da civilização islâmica esta expressão artística invadiu a Europa mediterrânica, ganhando raízes no Sul da Península Ibérica e no nosso território a partir de cerca de 1500, com a produção hispano-mourisca de Sevilha. Possivelmente devido à prática religiosa islâmica, a tradição dos revestimentos azulejares em locais de culto privilegia decorações inicialmente lisas ou geométricas.

É com o surgimento em Portugal da técnica da majólica, na segunda metade do século XVI, que se vai iniciar uma evolução do azulejo português como um marcador identitário associado à arquitetura e cronologicamente adaptado às mudanças de gosto e à sucessão de estilos.

A sua produção envolve um corpo técnico de artífices responsáveis pelos processos de fabricação, pintores, e mestres azulejadores, que revestiam e emolduravam os espaços de acordo com o seu sentido de graça e equilíbrio.

Artistas anónimos produziram composições de padrão de grande complexidade e efeitos visuais utilizados no revestimento de grandes superfícies parietais, por vezes com prolongamento para tetos abobadados. Estes tapetes, utilizando uma paleta onde preponderavam o azul, o amarelo e o verde sobre um fundo branco, passaram a conter pequenos painéis figurativos, geralmente com motivos alegóricos ou religiosos, mas ainda subordinados aos revestimentos de padronagem. O traço muitas vezes ingénuo, característico dos painéis portugueses até finais do século XVII, contrasta com as temáticas eruditas,

elaboradas a partir das narrativas bíblicas e mitológicas. Esta fase, que terá continuidade no século seguinte, é também enriquecida pelos mestres azulejadores que revestiam e emolduravam os espaços arquitetónicos, adaptando os azulejos com especial mestria em vãos de janelas, óculos, arcos e escadarias. As peças eram meticulosamente cortadas, empregando uma técnica arcaica de origem islâmica, aumentando a graciosidade da decoração e engrandecendo os vãos da arquitetura.

No século XVIII, a produção incidiu com maior intensidade em painéis figurativos de cariz religioso ou profano e o desenho aprimorou-se pela mão de artistas com experiência noutros meios. O azulejo foi o suporte eleito para grandes e elaboradas composições assinadas ou de pintores anónimos e o azul sobre fundo branco conheceu aqui o seu esplendor. Com composição própria ou a partir de gravuras, os pintores portugueses representaram com liberdade criativa grandes “quadros”, com mensagens religiosas ou profanas. Eram janelas de encenação da vida e/ou ensinamentos da doutrina cristã. Esta liberdade de composição, encenação e o relacionamento com a arquitetura tornou-se uma característica fulcral na produção azulejar portuguesa. O azulejador continuava a ter um papel importante no enquadramento do azulejo nos panos arquitetónicos. Um dos exemplos mais ilustrativos que se conhecem é o da grande composição de cerca de 1719 que reveste a parede do arco da Igreja da Misericórdia, em Viana do Castelo, da autoria de Policarpo de Oliveira Bernardes (1695-1778)<sup>1</sup> que evidencia a mestria do azulejador. Por um erro de medição, o painel entregue era maior do que a superfície a revestir e a solução encontrada passou pelo recorte e reintegração das figuras representadas, num cenário que foi recortado “em negativo” para as receber na composição central e lateral, ultrapassando por vezes o próprio emolduramento (Fig. 0.2). O azulejador, de nome Manuel Borges, terá recebido por este trabalho uma compensação superior ao inicialmente acordado<sup>2</sup> [Salema de Carvalho, 2012: 75-76]. Esta solução confere ao conjunto, além da qualidade artística, uma riqueza técnica invulgar cuja eficácia faz a correção passar despercebida a um observador na nave da igreja.

---

<sup>1</sup> Sobre este pintor consultar Salema de Carvalho, 2012.

<sup>2</sup> (...) *que foi obrigado a corrigir o painel do arco triunfal devido a um erro nas medidas enviadas pela confraria para Lisboa (...) trabalho pelo qual a Mesa achou por bem gratificá-lo com nove mil e seiscentos reais a mais do que inicialmente previsto* [Salema de Carvalho, 2012: 75-76].



Figura 0.2: a) Painel da Igreja da Misericórdia de Viana do Castelo; b) O arcanjo e o emolduramento estão delineados pela junta de recorte; c) As cabeças das figuras surgem recortadas e reintegradas no fundo, para caberem na composição [Imagens: L. Esteves].

Na segunda metade do século XVIII, surge o gosto por molduras coloridas de concheados que utilizam a cor vinosa de manganês, o verde e o amarelo. Estas contrastam com as cenas no seu interior, em azul e, por vezes, a manganês sobre a faiança branca.

Azulejos de padrão policromos, vulgarmente denominados de pombalinos pela utilização nas novas construções urbanas e em particular na reconstrução pós-terramoto, levada a cabo pelo Marquês de Pombal, eram usados sobretudo em silhares para a decoração de espaços menos nobres.

A partir da década de 1840, o azulejo de padrão de produção semi-industrial foi maioritariamente usado no revestimento de fachadas ou no interior dos edifícios, na decoração de escadarias e em silhares nas áreas privadas dos apartamentos. Nesta altura, a estampilha foi o método usado para a aplicação da pintura tornando a produção mais rápida e barata.

Na primeira metade do século XX, o azulejo vulgarizou-se como revestimento decorativo de espaços públicos tais como os mercados e as estações ferroviárias. Após um período de

desinteresse, o azulejo foi o material escolhido por alguns artistas contemporâneos para a decoração da arquitetura modernista, sendo utilizado em novos espaços urbanos, incluindo painéis exteriores ou colocados em áreas de acesso público, como as estações do Metropolitano, utilizando variadas técnicas de produção industrializada.

O testemunho representativo dos diferentes séculos e produções fez com que o *azulejo* se afirmasse ganhando hoje um estatuto impar no contexto da arte portuguesa.

A importância da sua expressão e originalidade artística, a qualidade de fabrico e a sua longevidade multiseular são motivos fundamentais que tornam os azulejos históricos um tema de estudo apaixonante.

É hoje praticamente consensual que a vulgarização do azulejo como suporte de pintura e revestimento da arquitetura está relacionada com o brilho e a intensidade das cores que lhe são conferidos pelo vidro, associado à sua resistência e durabilidade. No entanto, esta relação próxima com a arquitetura e séculos de exposição conduziram a que muitos conjuntos tenham chegado aos nossos dias em avançado estado de degradação e com sérios riscos de desaparecimento num prazo que já se vislumbra próximo. Este reconhecimento de precibilidade e risco iminente constitui o eixo fulcral da nossa reflexão.

## **2. Degradação dos azulejos e suas consequências na perda do património**

Ao longo de séculos, os portugueses privilegiaram o azulejo como material de decoração e revestimento dos paramentos murais. Desse gosto resultou uma vasta aplicação em Portugal e no Brasil, surgindo a decorar os interiores de espaços religiosos (igrejas e conventos), palácios, casas e no exterior em jardins. O legado cultural recebido através destes revestimentos é inestimável, sendo de capital importância a sua preservação.

Ao contrário da pedra, a degradação em azulejos tem sido pouco estudada. Esta tendência passou a ser contrariada a partir de 2010 com os estudos iniciados no Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC). Também a nível internacional só recentemente começaram a surgir publicações dedicadas ao estudo da preservação azulejar, referenciando-se, como exemplo, Ventolà et al. 2014; Silva et al., 2013; Madkoura e Khallafb, 2012. Porém, a forma como estes materiais de revestimento e decoração se degradam e como respondem de forma diversa às diferentes agressões ainda está por entender. Este é um dos objetivos do presente trabalho do qual ficam excluídos aspetos como a identificação dos problemas dos edifícios, os materiais de construção neles utilizados ou as condições ambientais que propiciam as agressões.

A forma última de degradação do azulejo é a perda de vidro. É no vidro que se encontra a decoração que pode ser constituída por uma pintura de padrão, cenas figurativas ou,

simplesmente, uma área de cor uniforme de cuja combinação resultam arranjos geométricos diferenciados. A perda da decoração, sempre irrecuperável, conduz à degradação do valor artístico do conjunto. Este facto é particularmente relevante quando a perda de vidro ocorre em áreas figurativas ou ocorre com grande intensidade numa área limitada. Nestas circunstâncias, o olhar do observador é direcionado para a cor da chacota exposta, em detrimento da restante superfície. A chacota é apenas o suporte do vidro que contém a pintura e um painel que tenha perdido vidro ao ponto da ilegibilidade decorativa perde a sua importância artística e patrimonial.

Esta forma de degradação é também encontrada em azulejos de produção mais recente, como sejam os revestimentos decorativos das fachadas. São elementos concebidos para assegurar a impermeabilização e a decoração das paredes. A falta de manutenção e a exposição às intempéries têm conduzido à perda de azulejos e à descaracterização das fachadas. Por vezes, as intervenções têm consequências indesejadas pela substituição de elementos danificados, eventualmente reaproveitáveis, por outros de manufatura recente e de qualidade inferior que se degradam a um ritmo acelerado comparativamente com os antigos.

A técnica de fabricação que permitia obter um revestimento decorativo que é poroso e absorvente num dos lados (a chacota) e impermeável na superfície exposta (vidro) foi desenvolvida e aperfeiçoada por tentativas, mas, tal como outros materiais laminados, a sua conservação em condições adversas coloca sérios problemas uma vez que os materiais respondem de forma diferente às solicitações ambientais [Mimoso, 2011]. A molhagem do corpo cerâmico e outras agressões tendem a desencadear a degradação.

### **3. Abordagem atual ao restauro de azulejos**

Pouco se sabe sobre o comportamento dos azulejos face aos diferentes fatores de degradação e as intervenções com vista à sua conservação pautam-se frequentemente pela repetição das mesmas metodologias, nem sempre acompanhadas por um correto diagnóstico das causas da degradação. Apesar de não ser frequente a realização de análises laboratoriais preliminares às intervenções de conservação e restauro de azulejos, os sais têm sido apontados como responsáveis pela perda do vidro [Malhoa, 2001; Farinha Antunes e Tavares, 2003]. As análises, quando realizadas, baseiam-se na observação macroscópica da precipitação do sal dissolvido em água, por reação pela adição de reagentes específicos, ou na leitura da condutividade dos solutos durante a dessalinização, processos que não permitem a identificação de todas as espécies salinas presentes. Quando são referidos “sais solúveis” pela presença de eflorescências e/ou perda de vidro, o cloreto de sódio é frequentemente tido

como responsável. Quando se percebe a presença de argamassas de cimento Portland®, então referem-se “sulfatos”<sup>3</sup>.

A presença de eflorescências salinas tem conduzido ao levantamento integral de revestimentos azulejares para dessalinização. Contudo, a ação mecânica exercida durante o levantamento sobre os azulejos, acrescida das tensões internas resultantes da imersão por tempos prolongados, podem conduzir à perda de material cerâmico e ao acréscimo de danos. Por outro lado, o novo assentamento pode facilitar a eventual introdução de novas espécies químicas nos suportes através das argamassas e produtos utilizados (que por vezes são também introduzidos em intervenções realizadas em zonas muito distantes das áreas azulejadas) que poderão influenciar e modificar as misturas salinas anteriores, resultando em novos processos de alteração mais ou menos complexos [Giacomucci et al., 2011].

É desejável que os trabalhos de conservação e restauro de azulejos *in situ* possam basear-se num conhecimento detalhado das causas da degradação e dos fatores que a facilitam, bem como das características dos azulejos que implicam uma maior fragilidade aos agentes da degradação. O muito que está ainda por estudar lança fundadas dúvidas quanto à adequação das intervenções realizadas seguindo métodos estabelecidos e repetitivos, sem atender às especificidades de cada caso.

#### **4. Objetivos**

Considerando o valor artístico e patrimonial do azulejo e que a sua degradação acabará por levar ao decaimento desse valor até à sua perda total, o presente trabalho pretendeu. i) apresentar uma sùmula cronológica do entendimento do Azulejo no meio científico nacional; ii) dar a conhecer as matérias-primas e a história dos processos de fabricação dos azulejos pré-industriais; iii) identificar casos de degradação macroscópica em painéis azulejares *in situ*, sistematizando as suas formas em tipos recorrentes e identificando os seus potenciais agentes; e iv) estabelecer relações entre potenciais agentes agressivos e as suas consequências nos azulejos, tendo em consideração fatores como os defeitos de fabricação, as características físicas (porosidade, coesão da ligação vidrado/chacota) ou químicas-mineralógicas e a degradação prévia dos próprios azulejos, num enquadramento que considere também as matérias-primas e as práticas oficinais com que foram fabricados.

Através das conclusões deste estudo, são apresentadas recomendações de utilização imediata na conservação em obra e no restauro de painéis azulejares.

---

<sup>3</sup> Estas afirmações têm como base o contacto com conservadores-restauradores.

## 5. Metodologia técnica

Sob o ponto de vista material os objetivos foram cumpridos através de uma solução metodológica segundo dois eixos de estudo: i) o levantamento da degradação dos azulejos em obra e o reconhecimento *in situ* de potenciais agentes dos danos encontrados; e ii) a tentativa de simulação laboratorial de agressões que pudessem causar as degradações encontradas, tentando reproduzi-las através de ensaios de envelhecimento acelerado que permitissem uma correlação entre as potenciais causas e as suas consequências.

### 5.1 Levantamentos *in situ* da degradação de azulejos

Nas edificações, os efeitos dos sais solúveis têm sido estudados nos materiais porosos, como a pedra e o tijolo, onde circulam e cristalizam [Gupta, 2013; Baldoni et al., 2010; Ventolà et al., 2014]. Contudo, o azulejo histórico é também parte integrante do edifício enquanto revestimento de proteção e decoração. A degradação dos conjuntos azulejares implica sérios riscos de perda deste património que justificam a realização de estudos específicos.

Uma característica relevante de alguns sais é a sua capacidade de absorção de humidade (higroscopicidade) podendo dissolver-se apenas por absorção da humidade do ar (deliquescência), recristalizando quando a humidade ambiente desce. Este fenómeno implica que uma vez o sal transportado para uma área de risco (por exemplo, para as juntas entre os azulejos onde tem acesso ao ambiente com o qual pode trocar humidade) pode ir sofrendo sucessivos ciclos de dissolução e recristalização mesmo na ausência de transporte de água pelas alvenarias, impondo dano contínuo.

A localização geográfica do imóvel, os aerossóis marítimos e a presença de água, vinda por ascensão capilar, infiltrações ou condensação, e a ocorrência de variações acentuadas de humidade ou temperatura, influenciam a contaminação e os efeitos dos sais nos azulejos. Além dos aerossóis, a circulação de água líquida nas alvenarias implica que os solos e os próprios materiais de construção possam também constituir fontes de sais solúveis, frequentemente de difícil verificação pela sua inacessibilidade imediata. A porosidade da chacota, características químicas decorrentes da fabricação ou da história dos materiais e as eventuais fragilidades causadas pelo estado de conservação, são outros parâmetros que poderão influenciar a resistência dos azulejos aos efeitos dos sais. São assim vários os fatores que poderão estar associados ou relacionados com a degradação dos azulejos. Para o estudo interessou-nos identificar os sais encontrados *in situ* particularmente em conjuntos que evidenciassem perda de vidro, com o objetivo de correlacioná-los.

Vários autores associam a perda de vidro à pressão exercida pela cristalização de sais na interface entre o vidro e a chacota [Madkoura e Khallafb, 2012; Simón Cortés, 2012; Figueiredo et al., 2009; Ventolà et al., 2014; Costa Pessoa et al., 1996; Bustorff Silva, 2000; Borges et al., 1997]. Sendo a superfície exterior vidrada e em princípio impermeável à evaporação, e havendo contaminação pelo tardo ou pelas juntas, haverá ainda que determinar o processo pelo qual o sal pode conduzir à perda de vidro. Por outro lado, se considerarmos quer o espaçamento de junta, quer a chacota exposta após perda de vidro, como fisicamente porosos, seria provável que a evaporação e cristalização de sais ocorressem preferencialmente nessas zonas de evaporação. A observação em obra, contudo, nem sempre o confirma. Importa contudo saber como é que os diferentes sais poderão estar relacionados com a perda da decoração associada ao destacamento do vidro.

Outra questão que se impunha perceber é a relação dos defeitos de fabrico com a maior ou menor resistência do azulejo à deterioração. J. M. Mimoso e S. Pereira [Mimoso e Pereira, 2011], num estudo sobre azulejos de fachada, apontam a degradação física como o resultado da “concorrência simultânea de uma agressão externa e de uma fragilidade do azulejo decorrente da sua fabricação”.

Pretendeu-se com este estudo identificar os sais presentes nas zonas de painéis azulejares com perda de vidro e chacota, quer como eflorescências, quer como subflorescências, relacionando-os tentativamente com especificidades dos danos observados. Inspeccionaram-se 31 edifícios, de norte a sul de Portugal Continental, com revestimentos azulejares datados entre os séculos XVII-XIX e colheram-se amostras de sal e pequenos fragmentos de azulejos, quando possível.

## **5.2 Ensaios de envelhecimento acelerado**

Foram realizados três tipos de ensaio de envelhecimento acelerado simulando três tipos diferentes de agressões com espécies químicas identificadas em obra.

### **5.2.1 Ensaios de envelhecimento salino com cloreto de sódio**

No levantamento *in situ* foi encontrado cloreto de sódio associado à degradação dos azulejos em 25 % dos casos.

A água, oriunda de infiltrações nos suportes, ascensão capilar ou simples molhagem das juntas, é um agente que pode conduzir, só por si, à fissuração dos vidrados ou à fratura espontânea das chacotas [Mimoso e Pereira, 2011]. Sempre que haja fluídos contendo sais solúveis, a sua cristalização é apontada como a principal causa para o destacamento de vidro [Simón Cortés, 2012; Figueiredo et al., 2009; Ventolà et al., 2014]. Num estudo recente

sobre os processos de degradação em azulejos egípcios, a água e a cristalização de sais solúveis são apontados como responsáveis pelo destacamento de azulejos, craquelé e perda do vidrado [Madkoura e Khallafb, 2012].

Contudo, nem sempre a perda ou a falha de vidrado é acompanhada de eflorescências salinas. Por vezes, a chacota, após o destacamento do vidrado, apresenta-se lisa e limpa. E uma vez que a cristalização necessita quase sempre de uma evaporação do solvente, é difícil conceber o início de um processo quando ainda não existe uma área de evaporação franca. Noutros casos, reconhecem-se eflorescências que não parecem causar qualquer dano, implicando uma degradação estética mas não macroscopicamente estrutural, i.e., não estão associadas a uma perda notória de vidrado.

Num estudo preliminar efetuado no LNEC e não publicado, verificou-se a possibilidade de obter a degradação acelerada de azulejos em simulação laboratorial com cloreto de sódio (NaCl), mas não se conseguiu obter degradação com sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) nas mesmas condições de ensaio<sup>4</sup>. Neste estudo partiu-se da hipótese de que a perda de vidrado em azulejos portugueses poderia ser reproduzida através da ação do NaCl, em particular em azulejos macroscopicamente são. A campanha experimental, em 26 azulejos com produção entre os séculos XVII e XIX, foi desenvolvida para tentar comprovar essa hipótese.

### 5.2.2 Ensaio de envelhecimento alcalino com hidróxidos

A determinação das espécies salinas colhidas nas inspeções *in situ* mostrou que a trona (hidrogenocarbonato de sódio hidratado) era o terceiro sal mais comum (logo após sulfato de cálcio e o cloreto de sódio), tendo particular representatividade no litoral de Portugal Continental [Esteves et al., 2015/2016]. A trona surge referenciada [Zezza e Macrì, 1995], juntamente com o cloreto de sódio e o sulfato de cálcio, como um dos minerais de neoformação predominantes nos edifícios na costa marítima, não existindo contudo estudos científicos que mostrem os seus efeitos. Aparece associado a argamassas de cimento Portland®, como produto de reação de sais solúveis alcalinos ( $\text{pH}>12$ ) com minerais no estado amorfo [von Konow, 2002]. Von Konow [op. cit.] no seu estudo sobre os mecanismos de deterioração provocados pelo sal em paredes de tijolo, verificou que sais alcalinos como o carbonato de sódio afetam a fase amorfa pela dissolução da sílica amorfa e minerais alcalinos. A trona é particularmente associada com a delaminação do vidrado que se destaca limpo da chacota (Fig. 0.3). Este destacamento, que ocorre precisamente na ligação dos dois substratos,

---

<sup>4</sup> Comunicação pessoal de Sílvia R. Pereira no LNEC.

é surpreendente, dado que a ligação entre o vidro e a chacota é consideravelmente maior do que a coesão do material cerâmico da chacota [Mimoso et al., 2012a].

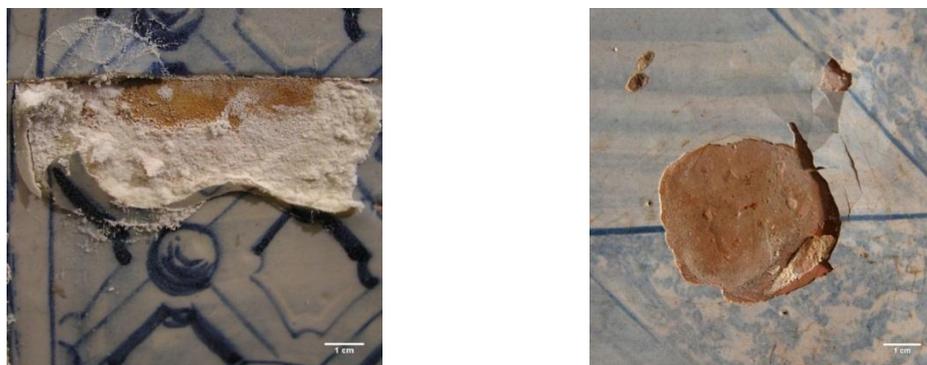


Figura 0.3: Dois casos de trona *in situ* associados com a delaminação do vidro sem vestígios de chacota e as bolhas que geralmente antecedem um destacamento: a) Capela do Paço de Massarelos, Data de inspeção: Julho/2013; b) Capela da Quinta d'Água, Montijo, Data de inspeção: Julho/2014. [Imagens: L. Esteves].

É conhecida a alcalinidade de algumas soluções que percolam através das paredes dos edifícios [Gale e Sliva, 1995]. A trona poderá resultar da carbonatação do hidróxido de sódio, o que levanta a hipótese de uma outra causa possível para o enfraquecimento da ligação vidro/chacota ser a alcalinidade das soluções que circulam no interior das estruturas arquitetónicas, já que é bem conhecida a suscetibilidade da sílica amorfa às soluções de pH elevado [Cannillo et al., 2009] [Gale e Sliva, 1995].

No enquadramento de um projeto de investigação do LNEC, Mimoso et al. [Mimoso et al., 2012a] mostraram que a aderência do vidro à chacota se degrada com o tempo, tendo proposto uma técnica simples, embora destrutiva, que permite a sua medição para fins de investigação. O mesmo grupo encontrou geles de sílica, cálcio e potássio associados ao destacamento do vidro (Fig.0.4) [Mimoso, 2014]. Esta descoberta apontou de forma decisiva para a ocorrência de reações do tipo alcalis-sílica, claramente identificadas no ataque alcalino aos inertes vítreos dos betões [Santos Silva, 2006] e que poderiam explicar algumas formas de destacamento que podem ser em parte causadas pela expansibilidade do gel na presença de água.

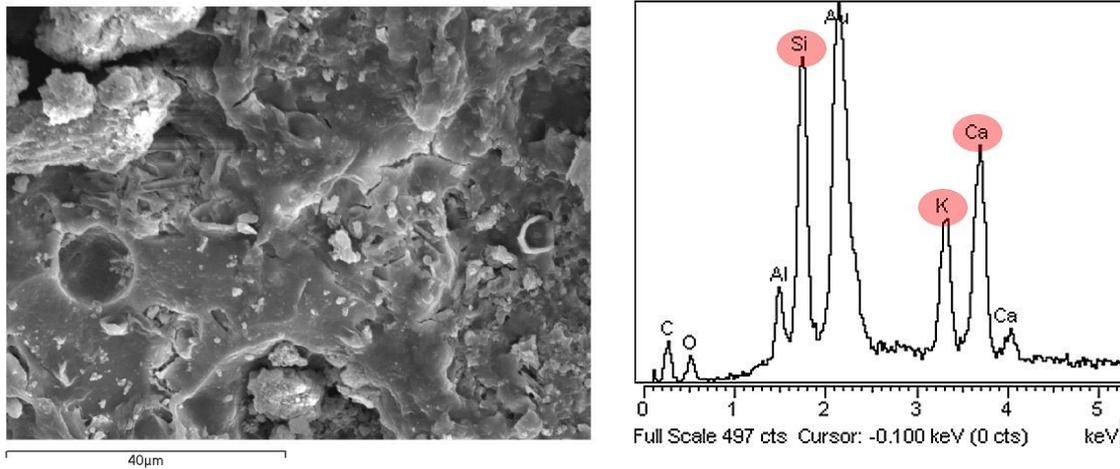


Figura 0.4: Imagem de SEM e espectro EDS de géis de Si-K-Ca típicos das reações alcali-sílica sob o vidro destacado num azulejo do século XVII (LNEC / SEM JEOL-6400 e amostra com recobrimento Au/Pd) [J. M. Mimoso].

As reações alcali-sílica (ASR) têm sido largamente estudadas como uma das causas mais gravosas de degradação do betão estrutural. São reações químicas que ocorrem entre soluções de hidróxidos alcalinos de sódio ou potássio e certas formas de sílica reativa em particular a sílica amorfa. O produto final da reação é um gel muito higroscópico, cuja expansão por integração de moléculas de água pode levar à fissuração das estruturas [Fernandes et al., 2004; Thomas et al., 2011]. A sílica amorfa que constitui o vidro torna-o suscetível a um tal ataque químico na presença de soluções alcalinas oriundas das estruturas arquitetónicas.

Uma das campanhas experimentais realizada no enquadramento do presente estudo pretendeu verificar se as soluções alcalinas, contactando diretamente a interface entre o vidro e a chacota, podiam conduzir à degradação da ligação e ao eventual destacamento do vidro sem chacota aderente.

### 5.2.3 Ensaio de envelhecimento com carbonato de sódio

A trona encontrada em obra poderá também ser consequência da circulação de soluções de carbonato de sódio nas paredes. Desta possibilidade decorre, além do eventual dano físico causado por cristalizações com evaporação do solvente, dois outros potenciais fatores de risco que nunca vimos individualizados: a alcalinidade das soluções de carbonato de sódio e a grande variação da sua solubilidade com a temperatura [Soda Ash]. Se uma solução de carbonato de sódio percolar através da chacota, a sua alcalinidade poderá conduzir ao ataque à sílica amorfa que constitui o vidro, potenciando o seu empolamento e destacamento [Mimoso, 2014]; enquanto que a solubilidade variável poderá conduzir à precipitação de trona

no interior das estruturas porosas, sem necessidade de evaporação, em soluções tornadas meta-estáveis por variação da temperatura.

Os ensaios de envelhecimento com carbonato de sódio testaram, através da simulação em laboratório, a perigosidade de situações que poderão ocorrer em obra.

## **6. Estrutura da tese**

A importância do património azulejar português, a sua degradação, a abordagem atual ao restauro e a introdução aos principais eixos de estudo deste projeto são expostas na presente Apresentação.

O capítulo 1 debruça-se sobre a bibliografia conhecida referente a estudos relacionados com o azulejo e a sua degradação. Inicia-se com estudos históricos sobre o azulejo enquanto património cultural, avançando depois para a sua caracterização química e física. No campo da degradação procurou-se privilegiar uma seleção de textos acerca de sais, mas dada a escassez de estudos na área do azulejo histórico o âmbito foi alargado para integrar as áreas da pedra, doutros produtos cerâmicos e a pintura mural.

A pesquisa histórica sobre as técnicas de fabricação usadas na produção de azulejos históricos é desenvolvida e comentada no capítulo 2.

O capítulo 3 elenca as técnicas de caracterização empregues ao longo do trabalho, bem como os ensaios e métodos laboratoriais.

Os resultados obtidos nas inspeções realizadas *in situ* e as análises subsequentes, bem como a sistematização das formas de degradação encontradas são apresentados no capítulo 4.

No capítulo 5 lista-se os azulejos utilizados nos diferentes ensaios de envelhecimento acelerado e as suas características mais relevantes. Os azulejos foram selecionados de acordo com o seu estado de conservação: alguns apresentavam fragilidades iniciais constituídas por defeitos de fabricação ou por degradações de diversos tipos e níveis decorrentes da sua anterior utilização em obra. A caracterização física e química-mineralógica, incidiu de forma mais exaustiva, nos azulejos usados no ensaio de envelhecimento salino, datáveis desde o século XVII ao início do XIX.

No capítulo 6 são descritos os princípios, as finalidades e as técnicas dos ensaios de envelhecimento. Os resultados e as conclusões das campanhas experimentais são divididos em três secções, com o objetivo comum de estudar os efeitos físicos na perda de vidrado sob a ação das soluções usadas, designadamente: 6.1: cloreto de sódio; 6.2: soluções alcalinas de hidróxido de sódio (pH 14,0), hidróxido de sódio + hidróxido de cálcio (pH 13,9), hidróxido de

cálcio (pH 13,3) e hidróxido de potássio (pH 10,8); e, por fim, 6.3: carbonato de sódio (pH 11,05/28 °C).

A síntese conclusiva dos resultados e as vias propostas para investigação futura são enunciadas no capítulo 7.

Este trabalho compreende ainda dois anexos. O primeiro inclui o inventário dos edifícios que foram inspecionados. Este inventário é composto por fichas cuja estrutura inclui o levantamento de danos e os resultados das análises por microscopia eletrónica de varrimento e que, em alguns casos, são complementadas pela difractometria de raios X.

O segundo anexo inclui dois níveis, sendo o primeiro formado pelas fichas de caracterização física e química-mineralógica dos azulejos usados nos ensaios de envelhecimento e o segundo composto por registos da evolução do seu estado durante os ensaios a que foram sujeitos.

# Capítulo 1

## Estado do conhecimento

---

### 1.1. O azulejo português como património cultural

É numerosa a bibliografia acerca dos azulejos portugueses, tendo aumentado consideravelmente neste século, mas as reflexões de fundo acerca do papel que esta expressão ocupa no panorama artístico português podem ser sintetizadas na obra de alguns estudiosos que marcaram de forma indelével a sua afirmação.

A mais antiga reflexão conhecida acerca dos azulejos em Portugal deve-se ao Conde Athanasius Rackzinsky. Na 24ª carta da sua coletânea, datada de 18 de Janeiro de 1845, debruça-se sobre a presença do azulejo em Portugal, referindo que *São poucas as igrejas e as casas onde não estejam presentes. Tanto enquadram as portas de edifícios como ornamentam vestíbulos e escadarias. Na maioria das casas, mesmo nas mais humildes, estes revestem as paredes interiores até três pés de altura, ou mais até. Existem casas cujo exterior se encontra revestido por azulejos desde a base até ao teto. (...) Estes temas são geralmente tratados com talento, sempre de forma ampla e com grande facilidade. Independentemente do seu mérito artístico, estas pinturas produzem sempre um efeito agradável enquanto ornamento e consideradas no seu todo.* [Rackzinsky: 427-428]. A ele se deve a primeira afirmação de identidade, ao referir que *Os azulejos fazem parte da fisionomia de Portugal.*

Entretanto diversos investigadores nacionais foram publicando notícias acerca de azulejos antigos que referem, por vezes, conjuntos entretanto desaparecidos [Ribeiro Guimarães, 1873; Assis Rodrigues, 1876: 67; Pereira, 1881; 1884]. Ainda que considerando, por vezes, a criação portuguesa pouco original face à espanhola e à holandesa, Viterbo publica em 1903 as *Notícias de Alguns Pintores* onde refere artistas associados ao azulejo [Viterbo, 1903].

Em 1882, o investigador belga Adolph de Ceuleneer [Ceuleneer, 1882], apresenta um pequeno trabalho no Congresso de Arqueologia Pré-Histórica de Lisboa, onde aborda o modo como os artífices portugueses interpretaram a influência da faiança holandesa na pintura de azulejos, com características sem paralelo noutros países europeus: *Os melhores azulejos, no género holandês, datam em Portugal dos séculos XVII e XVIII. (...) A princípio estes azulejos vinham de Delft, até que se começaram a fabricar em Portugal. Foram mais longe que os holandeses. Não*

*se contentaram em fazer ornados de alguns pequenos desenhos, mas quiseram produzir verdadeiros quadros de faiança.*

No mesmo ano, Charles Yriarte, crítico de arte e historiador, destaca o papel do azulejo no contexto decorativo nacional, equiparando-o ao fresco em Itália [Yriarte, 1882: 652]. No entanto, o fresco foi perdendo a importância que tivera durante a Renascença, enquanto o azulejo a foi ganhando através de sucessivas mutações ao longo dos tempos.

Em Portugal, são do maior relevo iconográfico as primeiras publicações sobre espaços arquitetónicos incluindo os espólios azulejares: a obra de Joaquim Rasteiro sobre o Palácio e Quinta da Bacalhoa [Rasteiro, 1895, 1898] e a do Conde de Sabugosa sobre o Paço de Sintra, ilustrada com desenhos da rainha D. Amélia e com fotografias [Sabugosa, 1903]. Este tratamento conjunto faz todo o sentido porque o azulejo não pode ser totalmente entendido sem o espaço arquitetónico em que se integra.

Também o arquiteto e historiador alemão Albrecht Haupt deixou as suas impressões sobre a arquitetura portuguesa entre 1890-1895, aquando da sua viagem de conhecimento acerca da cultura do Renascimento. No entanto, é no cuidado colocado no desenho de azulejos hispano-mouriscos que sobressai o seu interesse, preenchendo diversas páginas da sua obra com estes trabalhos [Haupt: 38-41]. Na sua reflexão sobre o azulejo, que condensada não ultrapassa uma página, menciona que *“esta decoração, que oferecia ao artista grande liberdade no manejo do seu pincel, alcançou em Portugal, a partir do séc. XVII, uma perfeição nunca vista”* [Haupt: 37]. Após Rackzinsky, este seu trabalho constituiu um dos primeiros veículos internacionais a focar o uso do azulejo em Portugal.

Embora os estrangeiros elevassem a arte do azulejo português ao que de melhor era feito na Europa, em Portugal era um tema pouco referido. O trabalho publicado por Liberato Teles em 1896 foi fundamental na elaboração de uma cronologia acerca da produção de azulejos, baseando-se em obras parcelares de autores anteriores e no conhecimento da coleção de José Maria Nepomuceno que o antecedeu nas obras de adaptação do Convento da Madre de Deus [Teles, 1896]. Aí, alerta para o estado de degradação e abandono dos azulejos históricos focando o desconhecimento e desinteresse nacionais por esta arte, e reforçando a importância deste património para o País: *Em Portugal há pouco quem se ocupe do assunto azulejos e causa verdadeira mágoa ver os preciosíssimos exemplares que por todo o país se encontram ignorados, (...) objetos esses duplamente preciosos quer pelo seu valor artístico, quer pelo arqueológico* [Teles: 209]. Realçando a qualidade artística menciona que *Portugal, (...) teve, pois bons artistas, de primeira ordem, que aplicaram o seu talento à pintura dos azulejos* [Teles: 212] e refere a atenção dada ao azulejo pelos estudiosos estrangeiros, em contraste com a atitude desinteressada dos nacionais [Teles: 223]. No entanto, o maior contributo de

Liberato Teles, em articulação com Pedro Romano Folque, foi o de ter reunido e concentrado azulejos provenientes de edifícios demolidos no extinto convento da Madre de Deus, com o propósito de criarem um espaço museológico [Teles: 234]. Esta atitude foi a origem remota da futura criação do Museu Nacional do Azulejo, naquele mesmo local onde ainda hoje se encontra. Também, no mesmo ano, Ramalho Ortigão redige um texto que pretende ser uma denúncia face ao estado de abandono da maior parte da arte portuguesa, nele mencionando a originalidade da azulejaria nacional e a inexistência de uma coleção pública que apresentasse uma cronologia completa desta expressão artística [Ortigão: 102].

No início do século XX surge aquele que pode ser considerado o primeiro especialista em azulejo português, José Queirós. Queirós iniciou o primeiro inventário de azulejos aplicados *in situ* [Queirós, 1907], que teria muito mais tarde continuidade em Santos Simões. Ainda em 1907, Joaquim de Vasconcelos publica a melhor síntese sobre o tema escrita até então [Vasconcelos e Prostes, 1907]. Joaquim de Vasconcelos, etnógrafo, historiador e crítico de arte, terá sido o primeiro a ter a percepção de que muitos painéis de azulejos portugueses tiveram como base gravuras flamengas e alemãs, reconhecendo a superioridade decorativa dos conjuntos nacionais dos séculos XVII e XVIII sobre a produção holandesa, mais perfeita e com excelentes desenhos mas sem a vivacidade, muitas vezes ingénuas, da produção nacional. Entre 1916 e 1918, surgem os trabalhos de Vergílio Correia sobre azulejos datados [Correia, 1914] e sobre pintores de azulejos [Correia, s/d: 574; 1918a: 540-551; 1918b: 16-178; 1917: 196-208].

Reynaldo dos Santos publica em 1957 “O azulejo em Portugal”, aquela que podemos considerar a primeira grande síntese acerca da história do azulejo antes da publicação das obras de Santos Simões que constituem, hoje, a base de qualquer investigação sobre o tema [Santos, 1957]. Ele foi o primeiro a elencar os principais aspetos que tornam o azulejo um elemento identitário da arte portuguesa [Santos, op. cit.: 7].

Neste mesmo ano, Santos Simões fica responsável pela “Brigada de Estudos de Azulejaria”, criada pela Fundação Calouste Gulbenkian e que tinha como principal objetivo a elaboração do inventário de azulejos em Portugal Continental e Ilhas, para além do Brasil. É no contexto deste trabalho que dará início ao que ficaria conhecido como o *Corpus da Azulejaria Portuguesa*, surgindo o primeiro volume em 1963. Também, Santos Simões questiona, os motivos relacionados com o pouco interesse dos investigadores portugueses sobre o azulejo, quando internacionalmente é reconhecido o contributo desta forma de expressão na criação de uma arte original portuguesa [Santos Simões: 20].

Em 1947 decorreu, no Museu Nacional de Arte Antiga, a exposição “Azulejos” comissariada por Santos Simões. O investigador ficou responsável pelo estudo da coleção que se encontrava

nesse museu, proveniente em grande parte do espólio recolhido há mais de 60 anos por Liberato Teles e que não fora aplicado no edifício da Madre de Deus. Quase vinte anos depois, em 1965, é criado pelo Decreto-lei n.º 46 758 de 18 de Dezembro, o Museu do Azulejo nas dependências do Convento da Madre de Deus e como anexo do MNAA. Reconhecendo-se a necessidade de se permitir o usufruto da notável coleção de azulejos pertencente ao Estado era objetivo do novo museu preservar e tornar públicos importantes conjuntos de azulejaria dos séculos XVI, XVII e XVIII retirados de edifícios entretanto desafetados das suas funções e reunidos no Museu Nacional de Arte Antiga. Santos Simões fica encarregue da sua Direção e em 1971, organiza o *I Simpósio Internacional sobre Azulejaria*, que permitiu aos participantes uma visita ao Museu do Azulejo, ainda não aberto de forma regular ao público. Esta iniciativa constituiu a primeira grande promoção internacional de estudo e divulgação da azulejaria portuguesa e pretendia ser um fórum de reflexão acerca do papel desta no contexto das artes decorativas. Com a morte de Santos Simões, em 1972, os seus vários projetos ficaram interrompidos. A dependência da Madre de Deus montada por Santos Simões ficou a ser coordenada por Rafael Salinas Calado que empreendeu uma vasta campanha para levar uma exposição itinerante, “Azulejos – Cinco séculos de azulejos em Portugal”, a todo o mundo.

Em 1980 é decidida a criação do Museu Nacional do Azulejo o que marca o momento da consolidação do *Azulejo* a estatuto identitário. Esta instituição, cujo papel tem vindo a desenvolver-se devido a novas exigências e realidades, tem por missão recolher, conservar, estudar e divulgar exemplares representativos da evolução da Cerâmica e do Azulejo em Portugal, não só como bens móveis mas sobretudo como patrimónios integrados em edifícios públicos e privados, promovendo as boas práticas de Inventariação, Documentação, Investigação, Classificação, Divulgação, Conservação e Restauro da Cerâmica e muito em especial do Azulejo, prestigiando este património nacional e internacionalmente.

Em 1986 José Meco apresenta uma importante reflexão acerca do azulejo em Portugal, acentuando a originalidade portuguesa de integrar uma arte estrangeira criando-lhe uma identidade própria [Meco: 11-12]. Meco opõe-se à crítica de que o azulejo é uma “arte pobre”, reflexo de um país com recursos escassos. Reforçando o carácter patrimonial do azulejo, o investigador acentua, pelo contrário, a diferença e a personalidade de “*uma das marcas estéticas e culturais mais fecundas e marcantes dos vários espaços de tradição portuguesa.*” [Meco: 27].

É a partir de 1990 que começam a surgir no meio universitário estudos sobre a azulejaria, através de teses de mestrado ou de doutoramento, destacando-se por exemplo o de Luísa Arruda, que se debruçou sobre a questão das “*figuras de convite*”, Ana Paula Rebelo Correia, discorrendo acerca da utilização de gravuras na inspiração para a produção azulejar, ou

Alexandra Gago da Câmara com uma reflexão acerca da azulejaria no espaço profano e, mais recentemente, a importante tese de doutoramento de Rosário Salema de Carvalho sobre a produção de azulejos no contexto do chamado “Ciclo dos Mestres” [Salema de Carvalho, 2012].

O azulejo foi também tema de estudo no estrangeiro, destacando-se Dora Alcântara que no Brasil se debruça sobre a presença dos azulejos portugueses ou Luís de Moura Sobral que, na Universidade de Montreal, promove uma reflexão acerca das narrativas plásticas e das fontes iconográficas presentes nos revestimentos cerâmicos nacionais.

Paralelamente, as exposições desenvolvidas pelo Museu Nacional do Azulejo e a publicação de importantes catálogos, têm sido outro fator que incentiva o interesse no desenvolvimento do conhecimento nesta área.

A compreensão da azulejaria tem vindo a ultrapassar o espaço das ciências humanas e tem sido objeto de diversos trabalhos com recurso a métodos laboratoriais de exame e análise, abrindo novas e enriquecedoras perspetivas.

A aproximação do trabalho de investigação desenvolvido em espaços museológicos e universitários levou à criação da Rede em Estudos de Azulejaria João Miguel dos Santos Simões, sediada na Faculdade de Letras de Lisboa e coordenada por Rosário Salema de Carvalho. O seu estabelecimento demonstra a importância que o estudo da azulejaria ganhou e que parece firmar a constatação do seu valor no contexto da expressão artística nacional.

Em 2012, J. M. Mimoso e A. Nobre Pais publicaram um pequeno artigo sobre o valor do azulejo enquanto património e polo de atração do turismo cultural [Mimoso e Nobre Pais, 2012]. O reconhecimento deste património único foi materializado a 13 de maio de 2015, com o anúncio da intenção de se candidatar o Azulejo Português à Lista da UNESCO, a ser proposta através de um conjunto de monumentos que têm em comum a integração azulejar. Resta-nos esperar para ver que caminhos se vão abrir num futuro que nunca esteve tão promissor para o conhecimento e valorização deste património que é o azulejo português.

## **1.2. Caracterização física e química de azulejos**

A documentação sobre as técnicas de fabricação antigas é quase inexistente. O mais importante e antigo tratado sobre cerâmica é o manuscrito *Li Tre Libri dell’Arte del Vasaio* de Cipriano Piccolpasso, escrito pelo autor na segunda metade do século XVI e publicado compilado, em *facsimile*, com tradução inglesa em 1980 [Piccolpasso, 1980]. Neste documento para além da descrição das técnicas de fabricação, materiais, equipamentos e utensílios, são também dadas receitas da preparação de vidrados e tintas cerâmicas usadas na época. Em

Portugal, só em 1804 e 1805 é que surgem as primeiras enciclopédias técnicas traduzidas do francês, designadamente a *Arte do Louceiro* de Jose Ferreira da Silva e a *Arte da Louça Vidrada* de Antonio Velloso Xavier, sendo esta última, mais direcionada para a faiança [Ferreira da Silva, 1804; Xavier, 1805]. Um outro tratado importante sobre a fabricação da faiança foi publicado em França por F. Bastenaire-Daudenart em 1828 [Bastenaire-Daudenart, 1828]. No entanto, a produção cerâmica em Portugal continuou, aparentemente, numa base sobretudo empírica, que Charles Lepierre tentou contrariar em 1899 publicando os resultados do seu trabalho na análise química aos barros usados na indústria cerâmica. Apesar de ser já do século XX, existe uma fonte adicional que cremos valer a pena referir: trata-se do livro "Indústria de Cerâmica" de 1907, com o texto assinado por Pedro Prostes e uma introdução por Joaquim de Vasconcellos abordando a cerâmica portuguesa e realçando os azulejos que foi já referida [Vasconcellos e Prostes, 1907]. É possível que a generalidade do texto, tal como as figuras, venha de uma publicação estrangeira e por isso não trata especificamente da fabricação de azulejos. No entanto aborda as faianças vidradas em geral, tratando das pastas, vidrados, tintas, técnicas de decoração e cozedura e indicando receitas e práticas oficinais.

Hoje vão-se reunindo algumas informações dispersas sobre a produção e aquisição de matérias-primas de fábricas ou oficinas estabelecidas em Portugal nas fontes manuscritas dos arquivos históricos nacionais, mas ainda permanece um grande desconhecimento sobre a produção portuguesa.

A caracterização física e química-mineralógica pode fornecer informações sobre a tecnologia de produção, matérias-primas usadas e, por vezes, pode permitir identificar centros geográficos de produção. Esta caracterização é essencial para a compreensão das formas e mecanismos de deterioração sendo o seu estudo um suporte para corretas metodologias de conservação e restauro, no sentido da preservação deste património.

O azulejo português é um material compósito constituído por uma placa quadrada de barro poroso com um revestimento vítreo, geralmente decorado numa das faces. É caracterizado por duas cozeduras, uma para a chacota e outra para o vidrado, embora também possam ser feitas três cozeduras, de acordo com a complexidade na técnica de fabricação. Tradicionalmente, a face nobre é formada por um vidrado branco de estanho sobre o qual é aplicada a pintura empregando diferentes óxidos. As matérias-primas usadas, a manufatura e os processos de cozedura resultam em características particulares de cada azulejo e podem influenciar a resposta do material aos agentes de degradação.

Como é normal em materiais compósitos, a interface de ligação entre camadas é uma zona particularmente sujeita a alterações que conduzem à delaminação e destacamento do vidrado. O único estudo encontrado sobre as características da interface, sua espessura e aderência é

de Molera et al [2001a]. Segundo este autor, a interação que ocorre entre a chacota e o vidrado na cozedura (designado por processo digestivo da chacota) consiste na migração química dos elementos K, Al, Ca, Fe e Si a partir do corpo cerâmico e do Pb do vidrado para a chacota. A difusão para o vidrado favorece o crescimento de fases cristalinas na zona de interface, determinadas por feldspatos ricos em Pb que incorporam Al e K da chacota. De forma geral, a estrutura final desta camada depende das composições do vidrado e chacota, tempo e temperatura de cozedura. Os autores verificaram que a espessura da interface não sofre alteração com o aumento de temperatura a partir dos 750 °C. Porém, ocorre um aumento na difusão de elementos à medida que a temperatura aumenta e ultrapassa os 900 °C. Quanto mais lento for o arrefecimento, maior é a digestão da chacota na formação de novas fases cristalinas ricas em feldspatos de K com Pb e mais espessa é a camada de interface. A constituição desta camada depende também da composição da chacota. Os autores verificaram que das pastas de caulinite e calcário resultaram interfaces pequenas ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ) com pequenos cristais de Pb com K; ao contrário, as pastas ílticas geraram camadas de interface espessas (40-50  $\mu\text{m}$ ) com grandes cristais de feldspatos potássicos com Pb e mais rica em K. Em ambos os casos o Ca, proveniente das pastas, surge no vidrado e não aumenta a camada de interface. Em todos os casos o teor de Si no vidrado aumentou. Os elementos responsáveis pela formação da camada de interface são o Al e o K e a quantidade e tamanho dos cristais dependem da velocidade de arrefecimento. Ao contrário do que seria expetável, os autores não encontraram correspondência do Al com o teor em feldspatos potássicos com Pb. Verificaram também que a reação de difusão é menor em chacotas já cozidas do que em cerâmicas de monocozedura, sendo esta última apontada como uma opção com vista à estabilidade dos vidrados. Outro aspeto importante relaciona-se com o facto de terem obtido sempre vidrados homogéneos com cozeduras longas e arrefecimentos lentos, independentemente da composição do vidrado. Os autores terminam referindo que a preservação de vidrados antigos ricos em Pb ao longo dos séculos, é determinada pela presença de Al dentro do vidrado e pela boa ligação vidrado/chacota, a qual depende da reação de difusão da chacota para o vidrado.

A camada intermédia é referida noutras publicações no âmbito do estudo composicional de cerâmicas. Por exemplo, Viti et al. [2003] caracterizaram a zona de interface de cerâmicas italianas, como irregular e com cerca de 10-20  $\mu\text{m}$  de espessura. Composicionalmente contém silício e potássio, é menos rica em chumbo e o teor elevado em alumínio é atribuído à chacota. Num outro estudo em azulejos e cerâmica dos séculos XVII-XVIII de dois centros de produção, Guilherme et al. [2011] determinaram espessuras de interfaces de 50  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$ , para Coimbra e Lisboa, respetivamente.

Outros investigadores relacionaram a camada de interface com a resistência dos azulejos à degradação. Num estudo de azulejos portugueses dos séculos XVII e XVIII, Coentro et al. [2010], indicam a camada de composição química intermédia aos dois substratos como uma fragilidade propícia à degradação, já que se trata de uma zona de gradiente entre as propriedades dos dois substratos. Os autores salientam que a delaminação, bem como o craquelé, são patologias com origem na interface e podem ocorrer logo na fase do arrefecimento. Também para El-Defrawi [1995] e Perez-Monserrat et al. [2013], a resistência à formação de craquelé está associada a esta camada e Pereira et al. [2011] reforçam que a boa formação é determinante para o melhor desempenho do azulejo quando sujeito a fatores de degradação. Kopar e Ducman [2007] constataram que os azulejos submetidos a condições de cozedura insuficientes apresentavam uma camada fina de interface e um acréscimo de bolhas nesse local, conferindo fragilidade ao azulejo. Também estes autores concluíram que quanto maior for a camada de interface maior será a resistência do azulejo. Por último, Sanjad e Costa [2009b] verificaram que os azulejos portugueses, relativamente aos de fabrico alemão, têm uma interface mais fina e são, concomitantemente, mais suscetíveis à perda de vidrado.

Quanto à caracterização química-mineralógica, a bibliografia estrangeira tem-se debruçado com maior destaque sobre as majólicas italianas e a produção hispano-mourisca. Molera et al. [2001b] faz a caracterização mineralógica de vidrados e chacotas de cerâmicas islâmicas produzidas em Espanha. A inexistência de vidrados alcalinos é associada por estes autores à abundância do chumbo (galena) na Península Ibérica. Os aspetos decorativos relativos às cores (como o tom vinoso, castanho ou preto obtidos a partir do óxido de manganês) são estudados por Molera et al. [2013] na cerâmica dos séculos X-XIV e XVII, definindo técnicas de decoração e temperaturas de cozedura.

Os estudos em Portugal incidem preferencialmente na caracterização química da faiança e azulejos, associada às técnicas de fabricação.

A composição de vidrado e pasta cerâmica de azulejos portugueses do século XVII é estudada por Coroado e Gomes [2003]. Os resultados mostraram uma pasta típica da faiança calcítica sendo a composição do vidrado caracterizada pelos diferentes teores em sílica, alumina, chumbo, potássio, sódio e estanho. A descoberta de chumbo no tardoz é apontada pelos autores como consequência da elevada porosidade da pasta cerâmica, que favorece a percolação do óxido de chumbo em suspensão, aquando da aplicação do vidrado. Esta verificação tinha sido explicada por Molera et al. [2001a] como o resultado da interação entre vidrado e chacota no processo de cozedura. Coroado e Gomes [2003] relacionam ainda a

concentração de cassiterite junto à interface vidrado/chacota como resultado da utilização de matérias-primas que não foram previamente calcinadas o que, na sua opinião, é indiciado pela presença de bolhas no vidrado<sup>5</sup>. Coentro et al. [2010] caracterizaram a composição do vidrado de azulejos dos séculos XVII e XVIII e utilizaram os teores de chumbo, silício e potássio como indicadores da zona de transição entre os dois substratos.

Vieira Ferreira et al. [2013a] diferenciam as produções, portuguesa e espanhola, do século XVI pela composição das pastas cerâmicas, vidrados, pigmentos e temperaturas de cozedura. A pasta calcária é comum aos dois países, diferindo na composição de vidrados e pigmentos usados na decoração. Neste artigo, os autores remetem para a primeira metade do século XVI a produção de vidrado branco em Portugal.

A análise dos azulejos hispano-mouriscos provenientes de escavações no Mosteiro de Santa Clara-a-Velha, em Coimbra foi objeto de um estudo recente da autoria de Coentro et al. [2014]. Através da composição e distribuição dos elementos na matriz vítrea, os autores pensam ser possível separar diferentes centros de produção. Vieira Ferreira et al. [2015b] apresenta um estudo sobre a composição mineralógica de vidrados e pastas cerâmicas de Lisboa para a distinção das cerâmicas produzidas nos séculos XVI/XVII em Portugal. O mesmo autor debruçou-se sobre a caracterização de vidrados e pigmentos de cerâmicas do século XVII por análise Raman [Vieira Ferreira et al. 2013b]. Em 2009, Sanjad e Costa [2009a] publicaram a caracterização física, química e química-mineralógica de 19 azulejos semi-industriais (séculos XIX-XX) de fabricação portuguesa, alemã e francesa, utilizados em Belém do Pará.

Outras investigações são mais abrangentes por relacionarem a caracterização química-mineralógica e física com a degradação de azulejos históricos. Em 2013 foi publicado um estudo de azulejos atribuídos à produção flamenga do século XVI, provenientes do Paço Ducal de Vila Viçosa. Mimoso et al. [2013] analisaram chacotas, vidrados e pigmentos de dois azulejos com gramática decorativa idêntica mas pintados sobre fundos em tons de amarelo muito diferentes, sugerindo proveniências eventualmente diferentes. Os resultados obtidos não confirmaram diferenças de proveniência, tendo também sido possível reconhecer a técnica de fabricação, equacionar hipóteses de decoração, identificar pigmentos e explicar os diferentes estados de conservação através de hipotéticas diferenças nos locais de aplicação em obra. No mesmo ano, Costa et al. [2013] relacionaram as composições química-mineralógica de azulejos de fachada portugueses e alemães do século XIX, com as diferentes respostas à degradação. Os autores concluíram que a maior resistência do azulejo alemão à

---

<sup>5</sup> Em conversa pessoal J. Mimoso apontou o fato de o vidrado dos azulejos hispano-mouriscos não ter bolhas e disse pensar que estas são provocadas pela adição voluntária de pasta pulverizada à frita.

degradação estava especialmente relacionada com as temperaturas altas de cozedura (acima dos 1200 °C) e menor porosidade.

Pensamos que o estudo mais completo na caracterização de azulejos históricos portugueses terá sido o realizado em 2011 por Pereira et al. Os autores analisaram sete amostras com períodos de produção entre os séculos XVII e XIX em relação às suas propriedades físicas e química-mineralógicas sugerindo a possibilidade de correlações entre algumas características e a resposta às ações degradativas.

As diferenças tecnológica e decorativa que separam os centros de produção de Lisboa e Coimbra no século XVIII suscitaram também interesse por parte dos investigadores. Macroscopicamente, o azulejo de Coimbra diferencia-se do de Lisboa pelas dimensões mais pequenas, vidrado branco leitoso muito brilhante e um tom de azul acinzentado da pintura a cobalto que lhe é peculiar. Do ponto de vista tecnológico apresenta diversas deficiências no processo de fabricação com muitos defeitos de fabrico, ocorrência frequente de recozimentos efetuados pelos fabricantes para os corrigir, bem como no desenvolvimento de um craquelé denso que lhe é característico (Fig. 1.1). Em obra, mostram menor resistência aos agentes de degradação, sendo de realçar a perda de vidrado em mosaico.



Figura 1.1: Pormenor de alguns recozimentos para disfarçar defeitos de fabricação: A – preenchimento de uma área que terá ficado sem vidrado; B – preenchimento de uma área com enrolamento, usando esmalte azul. (Coleção do MNAz com as referências: f3/h; f49/x; u?/4) [Imagens: L. Esteves].

Num estudo sobre cerâmicas de Coimbra, Nobre Pais et al. [2007] assinalaram o uso de pastas calcárias e temperaturas de cozedura próximas dos 1000 °C nos azulejos analisados. Já Guilherme et al. [2011; 2012], numa tentativa de diferenciar os processos de fabricação de Lisboa e de Coimbra, estudaram as interfaces cor/vidrado e vidrado/chacota. Componentes de menor qualidade do vidrado, bem como o uso de manganês no azul de cobalto, ficaram associados à produção de Coimbra. Enquanto a produção de Lisboa apresenta teores elevados de sódio e chumbo, em Coimbra são o potássio e o cálcio que predominam sendo por isso

considerados como menos fusíveis. A espessura do vidro também mostrou diferenças, sendo o de Coimbra geralmente mais fino (150-350  $\mu\text{m}$ ) do que o de Lisboa (300-400  $\mu\text{m}$ ). Os autores distinguiram as cores e apontam as temperaturas prováveis de cozedura nos dois centros. Vieira Ferreira et al. [2015a] caracterizam pastas, pigmentos e vidrados de faianças portuguesas do século XVII dos três principais centros de produção na época: Lisboa, Coimbra e Vila Nova de Gaia. Embora existam diferenças mineralógicas, é na decoração que é baseada a maior distinção entre os centros. Lisboa é famosa pela sua qualidade e especialização operária. Composicionalmente, Vila Nova de Gaia é muito semelhante mas, tal como Coimbra, é a fraca qualidade decorativa que os distingue. Segundo os autores, a cor mais avermelhada nas pastas cerâmicas de Coimbra, embora com menor teor de óxido de ferro que os restantes, poderá estar mais relacionada com temperaturas de cozedura abaixo dos 1000 °C. Também poderá estar relacionada com a mistura de argilas de diferentes proveniências, sendo apontado o uso de até cinco pastas para Coimbra. Por outro lado, as pastas de Lisboa caracterizam-se pela presença de quartzo, gelenite e andradite e por vezes calcite e anortite, enquanto as pastas de Coimbra evidenciam o quartzo, o diópsido e a anortite como os maiores componentes. Para os autores, a distinção entre os dois centros poderá ser feita pelos teores mais altos em diópsido e anortite na produção coimbrã.

Os teores de diópsido devem resultar do uso de dolomia ou margas dolomíticas, em vez de calcário.

### **1.3. Degradação**

Um primeiro estudo relacionando tentativamente características físicas e químicas com as formas e mecanismos de degradação foi o já anteriormente mencionado, realizado no LNEC em 2011. Pereira et al. [2011] caracterizaram sete azulejos com épocas de produção entre os séculos XVII-XIX. Os autores destacam que a instabilidade do óxido de cálcio na composição da chacota poderá causar danos físicos ao dilatar por reidratação. Concluem que as características físicas dos azulejos, como a porosidade e a capacidade de absorção de água, estão diretamente relacionadas com as matérias-primas usadas, as transformações morfológicas ocorridas na cozedura e os mecanismos tardios de degradação. Segundo os mesmos autores a porosidade é uma característica física importante para os azulejos aplicados nas estruturas arquitetónicas, uma vez que determina a circulação de fluidos e a capacidade de armazenamento na chacota. Relativamente aos revestimentos azulejares de interior, a humidade nas estruturas pode provir da infiltração das coberturas, rutura de canalizações, juntas abertas ou por ascensão capilar, através do solo. A água introduzida no sistema poroso

do azulejo conduz à expansão da chacota, influenciando a degradação. Como o vidro não acompanha esta dilatação, nem é elasticamente resistente às forças de tração, tende a fissurar.

Verduch [1965] verificou que a expansibilidade da cerâmica continua a ocorrer na fase de secagem e as expansões totais aumentam à medida que aumenta o número de ciclos de molhagem/secagem. Do mesmo modo, Mimoso e Pereira [2011] apontam para expansões cumulativas acima dos 0,3 mm por metro linear que levam ao crescimento irreversível do corpo cerâmico e à fissuração (craquelé) do vidro. Este craquelé foi encontrado pelos autores com maior incidência nos azulejos de revestimento a cotas baixas devido à humidade ascendente. Os autores concluem que as expansões, sucessivamente maiores, conduzem à compressão com os azulejos adjacentes, podendo levar ao destacamento de placas formadas por vários azulejos. Acerca desta expansibilidade, Wetzal et al. [2012] ressaltam a importância das juntas na atenuação das forças de compressão exercidas pela alteração dimensional dos azulejos. Mais recentemente, Hamilton e Hall [2013] associaram a expansão da chacota também à re-hidroxilação dos componentes na presença de água e apontam a progressiva expansibilidade hídrica da chacota como explicação para o aumento da rede fissural.

A investigação recente levada a cabo no LNEC tem permitido sistematizar as questões relativas à degradação dos azulejos portugueses. Em 2009, Mimoso et al. [2009], utilizaram a modelação matemática para mostrar graficamente como as diferenças entre os coeficientes de expansão entre vidro e chacota podem conduzir à delaminação do vidro durante o arrefecimento. No seguimento deste estudo Mimoso e Pereira [2011] postulam que a degradação física dos azulejos resulta da combinação de uma fragilidade do azulejo decorrente do seu fabrico com uma agressão externa que explora essa fragilidade. Não havendo agressão, por exemplo, se a chacota se mantiver seca, então o azulejo não sofre degradação apesar da fragilidade estar presente. É aqui que surge a primeira classificação do craquelé em dois tipos, sendo a ligação vidro/chacota o fator que define o tipo de propagação: Tipo 1- as fissuras do vidro propagam-se na vertical apenas para o interior da chacota e não conduzem à perda da camada vítrea; Tipo 2- as fissuras resultam na perda de vidro pela propagação horizontal (Fig. 1.2). Em 2015, Mimoso e Esteves, sistematizaram o tipo II em três subtipos: i) a fissura atravessa verticalmente o vidro e propaga-se na interface vidro/chacota, resultando no destacamento do vidro limpo de matéria cerâmica; ii) a fissura vertical atinge a chacota pouco abaixo da interface e propaga-se horizontalmente, resultando na perda de vidro com uma pequena camada de chacota aderente; iii) a fissura vertical afunda-se na chacota a uma distância de grandeza próxima da espessura do vidro e vai estabelecendo pontes de ligação horizontais com outras linhas verticais. O resultado é a perda do conjunto vidro/chacota

com significativa espessura. Incluem-se neste tipo os casos intermédios com os dois tipos de propagação (1 e 2). No mesmo texto Mimoso e Esteves [2015] sistematizaram o destacamento de vidro em dois tipos: um em que este ocorre sem matéria cerâmica aderente (Tipo C); e outro quando o vidro se destaca acompanhado de chacota (Tipo L). Esta separação é importante no contexto da investigação realizada no presente trabalho.

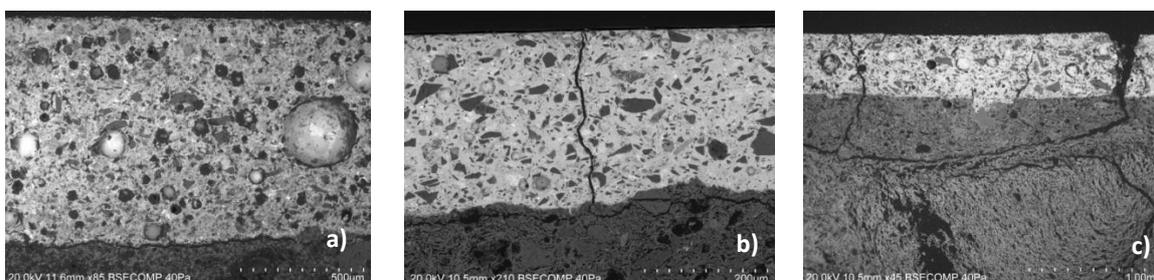


Figura 1.2: Imagens de SEM representando três formas de propagação de craquelé do tipo 2: a) Fissuração horizontal na interface vidro/chacota (provete C6, século XVIII) com destacamento tipo C; b) Fissuração vertical com propagação horizontal na chacota (provete AZ03, Fábrica Roseira, século XIX); c) Fissuração vertical do vidro com ponte estabelecida entre craquelé, no interior da chacota a uma distância de grandeza da espessura do vidro (provete C3, “espiga”, século XVII). b) e c) correspondem ao destacamento de vidro do tipo L [Imagens: L. Esteves, obtidas no Laboratório HERCULES].

Lahlil et al. [2015] quiseram entender o padrão de formação de craquelé no vidro em cerâmicas antigas chinesas. As fissuras são hierarquizadas devido às sucessivas modificações das propriedades mecânicas. Os autores verificaram que a heterogeneidade do vidro, conferida pela presença de bolhas e cristais na matriz, pode afetar o desenvolvimento direcional das fissuras. Para além do craquelé tardio adquirido na presença de água, a fissuração é mais propensa nos vidros: de espessura mais fina; ricos em alcalis; e na presença de cristais de anortite que favorecem a nucleação das fendas.

A degradação salina tem sido estudada em materiais porosos usados na construção de edifícios, especialmente na pedra, argamassa e tijolo. Arnold e Kueng [1985a, b], autores de referência no estudo dos sais, destacam que todos podem produzir degradação em materiais porosos.

Os azulejos foram utilizados para o revestimento de paramentos de todo o tipo e estão também sujeitos à ação dos sais, mas ainda pouco se sabe experimentalmente sobre os seus efeitos. A degradação dos azulejos é um tema pouco tratado na literatura sobre a conservação do património mas os sais têm sido apontados como responsáveis pela perda de vidro [Simón Cortés, 2012; Figueiredo et al., 2009]. Regra geral a identificação dos sais nas

publicações referentes a intervenções em azulejo surgem referenciados como cloretos, nitratos e sulfatos, sendo o cloreto de sódio o mais referenciado [Borges et al., 1997; Bustorff Silva, 2000; Madkoura e Khallafb, 2012].

Têm sido publicados estudos comparativos dos efeitos do sulfato de sódio e do cloreto de sódio na pedra, sendo o primeiro identificado como o mais nefasto. Todavia, Scherer [2000] alerta para o facto de o cloreto de sódio ter sido apontado como o maior agente de degradação de edifícios no Mediterrâneo.

O sulfato de sódio é caracterizado por um sistema de fases (mirabilite/tenardite) resultante dos ciclos de hidratação/desidratação, determinado pelas condições ambientais. Camuffo et al. [2010] identificaram casos em diversos países (Itália, Polónia, Suécia) que evidenciavam a perigosidade dos ambientes provocando uma sucessão de transições entre fases que demonstraram de forma gráfica sobrepondo medições das condições termo-higrométricas nas edificações a um diagrama de fases do sulfato de sódio. Rodriguez-Navarro e Doehne [1999] distinguiram o sulfato e o cloreto de sódio nos hábitos cristalinos e na localização dos precipitados. Os ensaios mostraram que a mirabilite e a tenardite precipitam dentro da solução em monocristais prismáticos, formando subflorescências que se distribuem nos poros de forma heterogénea, gerando por isso danos mais significativos. Já a precipitação do cloreto de sódio ocorre em cristais cúbicos perfeitos que formam eflorescências semelhantes a agregados dendríticos na interface solução/ar. Sobre este último, acrescentam a possibilidade de subflorescências em condições de rápida evaporação reforçada pelo baixo teor de HR, aumento de temperatura e fluxo de vento. Do mesmo modo, Diaz Gonçalves et al. [2014] acrescentam que o bloqueio dos poros pelas eflorescências pode conduzir à formação de subflorescências. Já Coussy [2006] explica que o fluxo capilar lento do sulfato de sódio permite uma evaporação significativa no interior do material levando à subflorescência. Angeli [2007] reforça o papel da temperatura como parâmetro decisivo na deterioração provocada pelo sulfato de sódio. Ainda sobre este sal, Angeli et al. [2008a] verificaram que a cristalização ocorre durante a molhagem, quando a água dissolve a tenardite e precipita em mirabilite. Os autores apontam que este comportamento poderá estar associado à formação de cristais em poros de qualquer tamanho, que crescem rapidamente, não conseguindo estabelecer o equilíbrio. Concluem que a presença de fissuras não é absolutamente necessária para que haja danos com os sais, mas que aceleram o processo. Grossi et al. [2011] fizeram notar que as transições de tenardite-mirabilite tendem a predominar no verão em climas temperados húmidos. Os autores preveem um comportamento idêntico para os sistemas termonatrite-natrão (carbonato de sódio) e hexahidrato-epsomite (sulfato de magnésio). Em condições favoráveis, manifestam-se sob a forma de eflorescências à superfície. Mas é sob a forma de

subflorescência que surgem danos, já que o processo de dissolução/cristalização ocorre no interior do material.

Sobre o cloreto de sódio, Lubelli et al. [2006] verificaram que este sal influencia as dilatações dos materiais por absorção de água. Explicam que os materiais porosos contaminados com cloreto de sódio retraem durante a dissolução e dilatam de forma irreversível com a cristalização. Este comportamento também foi encontrado associado a outros sais higroscópicos, como o nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e o cloreto de potássio (KCl). Os autores confirmaram ainda que as dilatações ocorrem de forma diferencial durante a secagem e que os cristais se concentram nas paredes dos poros mais largos. Sobre a cristalização em tijolos, Gupta [2013] verificou que se a velocidade de evaporação à superfície for menor ou igual à velocidade de suplemento da solução, a interface líquido/vapor permanecerá na superfície exterior e o sal cristaliza em eflorescência.

Embora menos frequentes, outros sais são referenciados no estudo da degradação da pedra e que importa aqui registrar por terem sido encontrados nas inspeções em obra efetuadas durante este programa doutoral.

Yu e Oguchi [2009] reconhecem os efeitos nocivos do carbonato de sódio e do sulfato de magnésio na degradação da pedra. O sulfato de magnésio, considerado o mais perigoso no sistema salino, está associado à fissuração e fracturação da pedra. Em relação a este sal Balboni et al. [2010] apontam a precipitação de duas fases únicas, a epsomite e hexahydrate, como a causa da deterioração da pedra. Para os autores, é a elevada viscosidade da solução que retarda o fluxo capilar, fazendo com que a evaporação ocorra no interior da pedra. Diferenciam ainda a precipitação do sulfato de sódio (em poros largos), da do sulfato de magnésio que ocorre em poros de diferentes tamanhos. El-Gohary [2011] acrescenta que a transformação da kieserite ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) para a fase hidratada de epsomite ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) corresponde a um aumento de volume de cerca de 173%. O autor refere ainda que as formas de ocorrência do sulfato de sódio e do sulfato de magnésio podem ser por eflorescência e por subflorescência.

Além do artigo de Yu e Oguchi já mencionado [2009], os carbonatos raramente são mencionados como responsáveis pela deterioração da pedra. Comparativamente com os cloretos e nitratos, von Konow [2002] concluiu que os danos em paredes de tijolo são menores com carbonato de sódio. El-Gohary [2011] distingue duas formas de carbonato de sódio: a natrite ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e termonatrite ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Para o autor, a cristalização destes sais nos poros pode traduzir-se num mecanismo de deterioração significativo de fissuração e fracturação, pela pressão por hidratação.

A premissa de que os sais são grandes responsáveis pelo destacamento de vidro em azulejos tem sido largamente seguida, mas muito pouco abordada como objeto de estudo. O azulejo surge como parte integrante das estruturas arquitetónicas. Havendo água e sal num sistema poroso (estrutura, argamassa e chacota) e uma barreira vítrea à superfície que supostamente impede a evaporação, leva a que a compreensão do processo de deterioração em azulejos seja complexa, aceitando-se, no entanto, que seja muito diferente do que ocorre em materiais porosos homogéneos como a pedra e o tijolo. O fluxo de evaporação numa parede revestida a azulejos será muito reduzido, só sendo possível pelos defeitos de fabrico, pelo craquelé, pelas falhas de vidro já existentes, e pelas juntas. Acerca desta relação azulejo/arquitetura Mimoso [2011] e Ferreira [2011] evidenciam que as propriedades impermeáveis do vidro conduzem ao aumento do nível ascensional da água no interior da parede.

No estudo de um revestimento azulejar do século XVII na Igreja de S. Salvador em Coimbra, Borges et al. [1997] verificaram que o tipo de sal e sua concentração estavam relacionados com a posição do azulejo na parede e que a altura atingida por ascensão capilar dependia da espessura e materiais constituintes da parede e sua orientação. Freedland [1999], focando o modelo de Arnold e Kueng [1995a], divide a parede em quatro zonas por ascensão capilar: zona 1, junto ao pavimento - local de menor deterioração e onde se concentram os sais de menor solubilidade (carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, sulfato de cálcio); zona 2, entre os 0,50 a 1 m – danos mais severos e com significativas eflorescências (desintegração granular, alveolar e destacamentos) e onde se concentram os sais moderadamente solúveis (sulfato de magnésio, nitrato de potássio, sulfato de sódio e, em ambiente alcalino, o carbonato de sódio); zona 3, entre 1 a 3 m - sem danos, caracterizada pela localização dos sais mais solúveis (cloreto de sódio, cloreto de potássio, nitrato de sódio e nitrato de magnésio) e a parede é visualmente mais escura; zona 4 – define a altura da ascensão capilar. No entanto este estudo refere-se a superfícies homoganeamente evaporativas. No caso dos azulejos verificar-se-á um fluxo ascensional até ser ultrapassada a barreira constituída pelo próprio painel pelo que se pode admitir a presença também dos sais menos solúveis a cotas mais altas. Ravaglioli [2003] aponta que os sais mais daninhos para os azulejos são o sulfato de cálcio e sulfato de sódio, dada a particularidade de se hidratarem durante o processo de cristalização, aumentando de volume. Seguindo as orientações até agora estabelecidas, Fernández Ibáñez [2003] refere que é a pressão exercida pela cristalização dos sais sob o vidro a grande responsável pelo seu destacamento. Referindo-se à degradação de azulejos históricos holandeses Durbin [2005] relaciona a maior porosidade à maior tendência para as cristalizações de sais. A porosidade é definida por Benavente et al. [2006] como o parâmetro regulador da durabilidade da cerâmica. Os autores verificaram que as cerâmicas cozidas a

temperaturas mais altas adquirem maior resistência aos danos. Angeli et al. [2008b] explicam que a penetração da água é feita por capilaridade através dos poros da cerâmica e quanto mais fácil for a evaporação, mais rápida e acentuada será a degradação.

Lupi3n e Arjonilla [2012] chamam a atenç3o para a dificuldade na identificaç3o das causas de deterioraç3o pela sobreposiç3o de patologias quer do im3vel, quer dos azulejos. A humidade oriunda do terreno ascende por capilaridade em direç3o à frente de evaporaç3o que corresponde à face onde est3o aplicados os azulejos. Se a temperatura for baixa e a evaporaç3o lenta ocorrer3o efloresc3ncias de sais nas juntas dos azulejos. De modo contr3rio, vento e temperaturas altas favorecem a evaporaç3o r3pida, formando-se subfloresc3ncias por detr3s do azulejo. A presenç3 de 3gua e a cristalizaç3o de sais sol3veis s3o fatores de degradaç3o apontados por Madkour et al. [2012]. Segundo os autores, a press3o exercida pela cristalizaç3o do cloreto de s3dio, nos poros ou na interface vidrado/chacota, leva à perda de material cer3mico. Sim3n Cort3s [2012] estabelece a relaç3o entre o tipo de degradaç3o e o sal que a provocou. Os danos decorrentes da presenç3 de cloretos s3o a arenizaç3o ou pulverul3ncia da chacota. J3 a perda por laminaç3o em espessuras vari3veis 3 apontada aos sulfatos. O autor verificou a diminuiç3o da resist3ncia mec3nica dos azulejos na presenç3 de sais, tornando-os mais suscet3veis à fratura. A perda de ligaç3o entre vidrado e chacota pela press3o exercida pela cristalizaç3o de sais 3 reforçada recentemente por Ventol3 et al. [2014], num estudo realizado em azulejos do s3c. XIX-XX aplicados na arquitetura. Verificaram que os danos maiores est3o localizados em 3reas de maior evaporaç3o, dando como exemplo as extremidades superiores dos pain3is. Baseando-se nos tipos de craquel3 j3 apontados por Mimoso et al. [2011a], Ventol3 et al. referem que esta descontinuidade do vidrado permite a migraç3o de 3gua e sais para o interior da cer3mica.

Num mesmo revestimento 3 comum observar degradaç3o seletiva onde coexistem azulejos degradados ao lado de outros s3os, podendo a explicaç3o residir na fragilidade de alguns elementos. No seu estudo de 1992, Farinha Antunes relaciona as diferenç3s de qualidade dos azulejos hist3ricos com as diferenç3s de composiç3o mineral3gica resultantes da manufatura assim3trica e as diferenç3s de temperatura no interior do forno. Explica que na mesma fornada, haver3 azulejos mais bem cozidos que outros e se os piores forem colocados numa zona de parede com m3s condiç3es ambientais, degradar-se-3o mais depressa. Em 2011, Mimoso [2011] reitera a ideia de que a degradaç3o n3o decorre apenas da agressividade do meio, mas tamb3m das caracter3sticas qu3micas, f3sicas e mineral3gicas dos pr3prios azulejos. Von Konow [2002] chegou à mesma conclus3o pelas diferenç3s de comportamento de tijolos numa mesma parede na presenç3 de sais, apontando para a heterogeneidade na qualidade do

tijolo causada na cozedura. Por fim, López-Arce et al. [2013] revalidam que a composição e temperatura de cozedura são a chave na explicação sobre os danos pela cristalização de sais.

Foi nos últimos seis anos que se registou um aumento da produção de estudos no LNEC sobre a degradação de azulejos históricos. Mimoso et al. [2009] propuseram que algumas das formas de degradação mais preocupantes seriam propiciadas pelos defeitos de fabrico. Em 2011, este mesmo autor publicou um levantamento de patologias de azulejos históricos em obra realizado em 2009-2010 [Mimoso, 2011] a que se seguiu um outro estudo sobre a degradação dos azulejos de fachada do século XIX em Lisboa [Mimoso e Pereira, 2011]. Em relação à degradação salina, Pereira e Mimoso publicaram também em 2011 um trabalho sobre a simulação acelerada da ação do cloreto de sódio em azulejos históricos. Os resultados mostraram que os danos são mais severos na presença de defeitos de fabricação. J. M. Mimoso et al. [2011a] publicaram uma sistematização de defeitos de fabrico em azulejos históricos, relacionando-os com formas específicas de degradação. Em 2012, Mimoso et al. [2012b] unificaram o estudo dos azulejos históricos e dos semi-industriais, mostrando que apesar da distância tecnológica, as patologias são muito semelhantes quando as condições de aplicação são as mesmas. Para apoio a estudos neste domínio, Mimoso e Esteves [2011] publicaram um glossário ilustrado de defeitos de fabrico e formas de degradação em azulejos históricos.

Finalmente, numa investigação realizada no LNEC em 2015 foi possível mostrar que pelo menos parte da calcite que se encontra nas chacotas se encontra alojada nos poros e portanto resulta da carbonatação da cal depositada pelos fluidos que circulam nas paredes sendo, assim, um marcador da exposição dos azulejos a fatores degradativos sem relação com a composição original [Chaban et al. 2015]. Estes trabalhos podem, no seu conjunto, ser considerados os mais abrangentes publicados até à data sobre um dos temas a tratar nesta dissertação.

As degradações de natureza biológica não são abrangidas pelo âmbito da presente dissertação, encontrando-se contudo associadas à degradação do azulejo.

A bio colonização é encontrada comumente sob a forma de líquenes e de musgo, embora também existam registos de algas e bactérias. Normalmente, aparece nos revestimentos azulejares aplicados no exterior em áreas particularmente húmidas. No interior dos imóveis só é encontrada em espaços com humidade muito elevada. Costa et al. [2013] diferenciam a resposta à degradação dos azulejos alemães e portugueses usados nas fachadas no Brasil: os micro-organismos estabelecem-se na interface vidro/chacota nos azulejos com vidro

transparente (fabrico alemão) e restringem-se às fissuras e outras irregularidades em vidrados opacos (fabrico português). Também Mimoso e Pereira [2011], acerca da degradação de azulejos nas fachadas em Lisboa, acharam manchas negras e castanhas sob a camada vítrea de azulejos de pó de pedra com vidro transparente. Esta bio colonização é estabelecida a partir do craquelé típico dos vidrados transparentes, aproveitando-se da luz e da humidade retida na interface vidro/chacota. Oliveira et al. [2001] identificaram algas nos vidrados dos azulejos de fachada do século XIX, no Brasil.

Na caracterização das comunidades biológicas num revestimento azulejar de fachada Arte Nova Giacomucci et al. [2011], relacionaram as diferentes espécies com a degradação de azulejos e diferenciaram três mecanismos envolvidos nos danos: i) solubilização do material cerâmico por reação química com os ácidos das excreções biológicas; ii) rutura física pela produção de substâncias extra celulares que causam tensões mecânicas na estrutura do material; iii) alterações estéticas através de pigmentação. Garofano et al. [2015] explicam que o ácido fórmico produzido pelas bactérias reage com o chumbo do vidro produzindo formiatos (sal). Estes, juntamente com o ácido carbónico presente nas soluções transformam o Pb em cerusite.

Na coleção do MNAz e em painéis *in situ*, especialmente nos do século XVIII onde a pintura é a azul sobre fundo branco, são por vezes encontradas manchas verdes que surgem disseminadas ou concentradas na matriz vítrea. Um dos casos mais preocupantes, dada a importância patrimonial, é o painel *Grande Panorama de Lisboa* em que se reconhece um espalhamento de manchas de coloração esverdeada e rosada. Só em 2013 é que houve interesse neste estudo e incidindo num outro painel da coleção do MNAz (*A Cura do Cego*), Silva et al. [2013] associaram as manchas verdes à presença de micro-organismos. Nestes locais, encontraram correspondência no decréscimo da concentração de potássio e cálcio. A fragilidade e o envelhecimento do vidro por desvitrificação surgem associados à forma da sílica de baixa temperatura e à precipitação de fases cristalinas sob a forma de grãos no interior da matriz vítrea ou em agregados no interior dos vacúolos. No ano seguinte, incidindo no *Grande Panorama de Lisboa*, Silva et al. [2014], associaram a maior concentração de chumbo e arsénio nessas zonas à propensão dos micro-organismos pelos metais tóxicos. Embora concluíam que os azulejos não são afetados significativamente pela presença biológica, apontam este fator como uma característica de degradação dos azulejos de produção compreendida entre os séculos XVI e XVIII. Num outro estudo dedicado a este painel Cabo Verde et al. [2015], encontraram fungos filamentosos, *aspergillus fumigatus* (só conhecidos da pedra) e um pigmento verde de crómio (escolaíte) cuja presença não foi possível explicar. Os autores

atribuem as manchas rosadas como o resultado da reação por combinação entre crómio e estanho.

Nos azulejos aplicados no exterior é comum verificar-se bio colonização nas falhas de vidro. Esta ocorrência, explicada por Gazulla et al. [2011], deve-se tanto à porosidade que favorece a retenção de água como à rugosidade que aumenta a bio recetividade, ao facilitar a fixação de micro-organismos. Para os autores, a composição química do vidro não interage com a bio colonização, desde que não haja solubilização de componentes. Assim, a porosidade e a heterogeneidade da superfície são os parâmetros mais importantes no crescimento microbiológico [Coutinho et al. 2015].

Uma outra forma de degradação poderá estar relacionada com a alcalinidade das soluções que circulam nas alvenarias. Recentemente e no enquadramento de um projeto de investigação do LNEC, Mimoso et al. [2012a] mostraram que a aderência do vidro à chacota se degrada com o tempo. O mesmo grupo encontrou geles de sílica, cálcio e potássio ou sódio sob o vidro de um azulejo do século XVII, associados às várias formas de destacamento do vidro. A descoberta apontou de maneira decisiva para a ocorrência de reações alcali-sílica, bem conhecidas na degradação do betão, e que afetariam a aderência do vidro. Algumas formas de destacamento, onde se inclui o *empolamento*, podem ser devidas ao ataque químico da sílica amorfa, associado ao comportamento expansivo dos geles na presença de água. Estes resultados foram publicados pela primeira vez em 2014 por J. M. Mimoso.

As reações alcali-sílica (RAS) têm sido largamente estudadas como mecanismo de degradação de estruturas em betão. A RAS é um ataque químico que ocorre na sílica reativa (amorfa, mal cristalizada ou muito deformada) em contacto com soluções de hidróxidos alcalinos de sódio e potássio. O produto da reação é um gel alcali-sílica, higroscópico, que expande na presença de água, podendo levar à fissuração e potencial colapso de estruturas maciças como barragens ou pilares de pontes. A velocidade do ataque depende da concentração dos hidróxidos (OH<sup>-</sup>) alcalinos (Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>) na solução intersticial e na estrutura da sílica [Santos Silva, 2006]. Os três requisitos clássicos para que ocorra a RAS são: 1- uma fonte de sílica reativa; 2- concentração suficiente de hidróxidos alcalinos a que corresponda um pH superior a 9; e 3- existência de um meio aquoso [Fernandes et al., 2004; Thomas et al., 2011]. Em 2015, Rajabipour et al. acrescentaram um quarto requisito para a formação de geles expansivos: a existência de uma fonte de cálcio solúvel (ex. portlandite). Os autores justificam que na ausência de cálcio as espécies dissolvidas mantêm-se em solução, mesmo nos sistemas com hidróxidos alcalinos abundantes. O cálcio, na forma de portlandite, aumenta a viscosidade e é responsável pela gelificação das soluções sílico-alcalinas e pela expansibilidade. A influência do cálcio na

dissolução da sílica já tinha sido estudada por Leemann et al. [2011]. Os autores relacionam o pH elevado das soluções alcalinas do betão (pH 13,0-13,5) com as reações com a sílica existente nos agregados. Nos ensaios usaram portlandite como fonte de cálcio e verificaram que é o teor deste elemento que determina a quantidade de sílica a ser dissolvida.

Shomglin et al. [2003] estudaram os efeitos dos hidróxidos de potássio e sódio nas reações alcali-sílica. Os autores verificaram que os efeitos com o hidróxido de sódio são mais significativos comparativamente aos do potássio, devido ao maior raio iónico hidratado dos iões sódio que levam à maior expansão dos geles alcali-sílica.

A alcalinidade é apontada por Gale e Sliva [1995] como um fator de degradação de estruturas arquitetónicas com calcário e destacam o pH alcalino decorrente da circulação de águas por agregados cimentícios. Esta é a causa indicada pelos autores como responsável pelo destacamento entre camadas na pintura mural.

Alguns autores relacionam a presença de alcalis aos sais. Von Konow [2002] no seu estudo em paredes de tijolo sobre os mecanismos de deterioração pelo sal verificou que sais alcalinos como o carbonato de sódio e hidróxido de cálcio afetam a fase amorfa do tijolo, pela dissolução da sílica amorfa e minerais alcalinos. Viles [2012] refere que a alta alcalinidade das soluções salinas é capaz de modificações químicas nos minerais. Dá como exemplo a dissolução parcial dos arenitos em condições saturadas e ricas em sal, pela mobilização da sílica a um pH acima de 9.

Importa aqui indicar alguns estudos referentes à degradação dos vidrados na presença de soluções alcalinas. O aumento da concentração de iões  $\text{OH}^-$  danifica a rede vítrea pela destruição de ligações Si-O-Si sendo esta reação responsável pelo ataque do vidrado na presença de soluções alcalinas (pH>9) [Doménech-Carbó e Doménech-Carbó, 2005]. Fröberg et al. [2007; 2009] correlacionaram a durabilidade do vidrado em meios aquosos com as fases cristalinas da composição. O trabalho permitiu verificar que o diópsido e a anortite não são afetadas pela variação do pH, enquanto a wollastonite é facilmente dissolvida em soluções alcalinas.

Em 2009, Farid et al. [2009] determinaram a resistência química de azulejos ao ataque alcalino. Os autores pretenderam verificar quais os efeitos da agressão à fase amorfa da sílica de que é composto o vidrado. Era expectável que a solução alcalina conduzisse à destruição da sílica, facilitando a falha do material. O ensaio consistiu na imersão da amostra numa solução a 10% de NaOH durante duas semanas. O resultado não mostrou deterioração à superfície para além do aparecimento de manchas, que foram associadas à solução. Os autores concluíram que a uma maior resistência mecânica corresponde também uma melhor resistência ao meio alcalino. No mesmo ano, Cannillo et al. [2009] investigaram o efeito do envelhecimento

químico por ataque alcalino no vidro de azulejos, simulando a ação dos produtos de limpeza. As superfícies foram expostas à ação de uma solução alcalina de hidróxido de potássio (KOH). Os autores concluíram que a presença de elevados teores de fases cristalinas limita o ataque químico. Para Madkour et al. [2012], a água é responsável pelo aparecimento de fissuras, destacamento e perda de vidro. Os autores explicam que os iões alcalinos ( $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) são substituídos por iões de hidrogénio ( $\text{H}^+$ ) que levam à quebra de ligação da rede vítrea, sendo a sílica substituída por uma camada amorfa designada por sílica gel. Nesta reação, também a cor pode ser alterada pela lixiviação de elementos na presença de água.

A confirmação da perda de vidro pelo ataque da sílica amorfa na presença de soluções alcalinas, enquadrada neste doutoramento, passou pela reprodução em laboratório do ataque alcalino em azulejos históricos. Notou-se que, ao contrário do betão estrutural, a rotura das ligações da sílica na zona da interface deverá ser o fator que importa primariamente à degradação dos azulejos; enquanto, que o betão, só é afetado pela formação e posterior ativação de geles expansivos, o que corresponde a uma fase mais tardia.

O facto de a trona (um hidrogenocarbonato de sódio) ocorrer associada à degradação de azulejos requer especial consideração. Uma primeira referência a este sal como agente de degradação foi feita por Figg et al. em 1976. O estudo incidiu numa estrutura em betão de uma fortificação costeira com descamação da superfície, acompanhada de eflorescências exuberantes. Os autores concluíram que a trona terá sido formada pela reação dos iões de sódio com o dióxido de carbono da atmosfera. Acrescentam ainda que o betão, ou o sal transportado pelo vento, são as fontes prováveis dos iões de sódio. Em 2000, Brown e Doerr estudaram os mecanismos químicos envolvidos na deterioração do betão em contacto com fluidos oriundos de terrenos que eram antigos leitos marinhos. Para os autores, o cloreto de sódio do solo, juntamente com o carbonato da atmosfera, reagem com os constituintes do betão para formar frentes de deposição de carbonato de sódio. Na presença destes carbonatos verificaram um decréscimo do pH.

### **1.3.1. Intervenções**

A degradação de azulejos históricos pode decorrer também das intervenções de conservação e restauro. Na década de 1980-1990, era prática comum em Portugal, exportada depois para o Brasil, o levantamento integral de conjuntos azulejares para dessalinização, descurando-se eventualmente o saneamento das fontes de degradação. As intervenções de conservação e restauro eram feitas basicamente só ao nível do azulejo, sem o apoio de outros profissionais que trabalhassem o imóvel. Exemplo disto são os casos da Igreja de São Salvador em Coimbra

[Borges et al., 1997] ou da Igreja da Glória do Outeiro no Rio de Janeiro<sup>6</sup>. Após a dessalinização os azulejos eram novamente recolocados na parede. Os danos e fragilidades resultantes destes procedimentos levaram a que alguns conjuntos evidenciassem, passado pouco tempo, novos estados de degradação.

Já na transição para o século XXI, a intervenção voltou-se preferencialmente para a dessalinização *in situ*, feita por aplicação de compressas (algodão, celulose, minerais argilosos) embebidas em água destilada, sendo também experimentado um método electrocinético [Ottosen et al., 2015]. Porém, a introdução de água no sistema azulejo/parede também conduziu a degradações renovadas, acompanhadas de intensas cristalizações de sais. Como exemplo indica-se o conjunto azulejar da Ordem Terceira de São Francisco da Penitência em Salvador da Bahia, onde foram usadas compressas de algodão embebidas em água destilada, na intervenção que decorreu entre 1999 e 2000 (Fig. 1.3).



Figura 1.3: Pormenor da degradação encontrada com eflorescências e destacamentos de vidro, chacota e massas de preenchimento (novembro de 2008) [Imagem: L. Esteves].

A prática de dessalinização foi também seguida em contexto museológico, colocando todos os azulejos em banhos estáticos que duravam largas semanas ou meses até se atingirem valores constantes da condutividade da água. Esta foi uma prática seguida numa determinada altura no Museu Nacional do Azulejo. Ainda no caso de coleções museológicas, Linnow et al. [2007] referiram que este método pode ser a causa de danos e é ao conservador-restaurador que compete decidir qual dos dois riscos deve considerar: os danos decorrentes dos ciclos de cristalização/dissolução dos sais ou os danos resultantes da dessalinização.

<sup>6</sup> <http://www.rjnet.com.br/rjouteirodagloria.php> (24/02/2015)

Em geral, a dessalinização tem sido seguida, ainda que de forma mais contida, até aos nossos dias.

A degradação do azulejo associada à presença de sais e a noção da necessidade de os remover em meio húmido levou ao aparecimento de algumas publicações relativas à dessalinização.

A dificuldade no acesso aos sais acumulados sob o vidro, juntamente com a preocupação na sua cristalização e expansão, foram o ponto de partida para o estudo apresentado por Costa Pessoa et al. [1996]. Os autores apontaram os sais como a maior causa de degradação dos azulejos e testaram a dessalinização por imersão estática e por agitação contínua. Como este último método conduz à desintegração do corpo cerâmico, concluíram que deve ser excluído das opções de tratamento. A presença de carbonatos na água de dessalinização também foi apontada como o resultado provável da erosão do corpo cerâmico por Borges et al. [1997] e Simón Cortés [2012] observou a fratura de amostras pela simples permanência em água. Freedland [1999] considera que imersões prolongadas elevam o risco de danos no material cerâmico, acrescentando que a dessalinização com ciclos de lavagem/secagem revelou maior eficácia na remoção de sais. Sugere a remoção a seco das eflorescências, advertindo no entanto para que os sais ainda permanecerão no interior, subsistindo um risco da sua ulterior precipitação. A remoção mecânica das eflorescências volta a ser aconselhada em 2008 por Sawdy [2008] em detrimento da utilização de métodos aquosos, mas desta vez em pintura mural. Recentemente foi testado um novo processo de dessalinização sobre azulejos contaminados com sais. Ottosen et al. [2015] submeteram dois azulejos do século XVIII do Palácio Centeno, à dessalinização eletroquímica. Os autores desejam desenvolver no futuro, uma técnica para a aplicabilidade *in situ* a todo o sistema parede/argamassa/azulejo.

Espera-se que o presente estudo constitua uma contribuição para o enriquecimento do conhecimento sobre a degradação de azulejos históricos. Considerou-se, como hipótese provável, haver relações entre os parâmetros de fabricação dos azulejos e o seu comportamento face aos agentes degradativos. Por isso o estudo incluiu uma revisão de aspetos relevantes da manufatura dos azulejos pela técnica da faiança, tema que tem sido pouco explorado, mas nos parece importante neste contexto. Assim, o capítulo seguinte é dedicado aos processos antigos de fabricação dos azulejos.

# Capítulo 2

## Fabricação de azulejos

---

O conhecimento dos processos de fabricação do azulejo enquanto objeto artístico é fundamental para melhor compreensão da composição e do comportamento aos agentes de degradação. O levantamento das técnicas apoia-se em diversas fontes, cronologicamente datadas desde *Li Tre Libri dell'Arte del Vasaio*<sup>7</sup>, escrito por Cipriano Piccolpasso na segunda metade do séc. XVI (o manuscrito ainda não tinha sido publicado à data da sua morte em novembro de 1579) até à *Ceramica Portuguesa Moderna* de Charles Lepierre, publicado em 1899.

A referência à obra de Piccolpasso é relevante porque a técnica aperfeiçoada da majólica é originária de Itália donde se propagou por toda a Europa, incluindo Portugal onde terá chegado durante o terceiro quartel do século XVI através de Antuérpia [Vergilio Correia; Nobre Pais et al, 2015a]. É de supor que a técnica originalmente introduzida tenha sido conforme com a utilizada em Itália na mesma época, ocorrendo depois desenvolvimentos e adaptações, tanto a nível internacional, como local.

Outras importantes fontes foram as primeiras enciclopédias técnicas em circulação cerca de 1800 [Ferreira da Silva, 1804] [Xavier, 1805], a documentação da Real Fábrica do Rato (RFR) em relação à qual, mais do que abordar em detalhe cada um dos períodos de laboração da Fábrica, analisaremos neste capítulo as informações dispersas sobre os materiais utilizados e as memórias sobre a fabricação de cerâmica.

Utilizou-se, também, o tratado *L'Art de Fabriquer la Faience Recouverte d'un Émail Opaque Blanc et Coloré* de F. Bastenaire-Daudenart publicado em Paris em 1828, mas referente a uma época anterior, quando o autor tinha sido proprietário da fábrica cerâmica de Saint-Amand-Les-Eaux, fundada em 1705.

Os tipos de mistura de barro e a composição dos vidrados eram as maiores preocupações das oficinas para obterem peças de boa qualidade. A cerâmica era uma arte dispendiosa e complexa em procedimentos, na seleção e obtenção de matérias-primas, no labor de gentes e na experiência necessária em diferentes áreas de competência sujeitas à toxicidade das matérias-primas e completamente dependente do resultado da ação do fogo.

---

<sup>7</sup> Utilizou-se a tradução inglesa de 1980 de R. Lightbown e A. Caiger-Smith.

As propriedades dos barros variavam de acordo com a região e as zonas de exploração e estavam dependentes da escolha e extração feitas com menor ou maior conhecimento e experiência [ANTT, L. 462, 05/04/1814]. A escolha de matérias-primas, as proporções e sua preparação são referenciadas como fatores essenciais para a boa qualidade cerâmica, mas em muitas oficinas a regra parece ter sido a improvisação. Os conhecimentos químicos com base científica eram, em Portugal como noutros países<sup>8</sup>, frequentemente inexistentes e os defeitos que surgiam eram tentativamente resolvidos na produção seguinte. Outros atribuíam os maus resultados à qualidade das matérias-primas adquiridas.

Os procedimentos descritos com base na documentação de 1800 são representativos de uma laboração mais antiga, pela passagem dos saberes por diferentes gerações, já que a produção manual do azulejo, enquanto suporte, não sofreu alteração significativa até ao início da produção fabril do azulejo estampilhado, tal como é referido por Ferreira da Silva: *Por falta de escritores tem jazido tempos esquecidos no berço muitas Artes, sem se aperfeiçoarem; passando como por tradição de pais a filhos, sem procurarem nunca o melhoramento (...) seguem escrupulosamente o caminho já trilhado, e desta sorte vem a deixar seus ofícios, senão em pior figura, quando muito no mesmo estado* [Ferreira da Silva, 1804]. Naturalmente nota-se, ao longo do decorrer dos séculos, um aperfeiçoamento de procedimentos e técnicas na preparação e mistura de argilas, na qualidade dos vidrados, cores e redução dos defeitos de fabricação.

É possível concluir-se da leitura da documentação da RFR que os barros eram adquiridos no país, importando-se grande parte das restantes matérias-primas. Só com a produção de pó de pedra é que há uma procura externa de argila branca, mas continuando a manter a tendência no uso de barros nacionais. A compra externa de matérias-primas poderá ser explicada pelo desconhecimento ou pela dificuldade em obtê-las com a qualidade exigida, sobretudo no que diz respeito aos óxidos constituintes dos vidrados e cores, tal como é referido num ofício da RFR datado de 1833: *Sendo pois evidente, que não é possível aperfeiçoar as manufaturas de Louça, sem primeiro instruir os artistas deste importante ramo da nossa indústria nos princípios da química, que lhe são aplicáveis, faz-se indispensável a conservação da Fábrica do Rato por alguns anos, para criar ali quanto antes um laboratório químico, em que se analisem os diversos barros que temos em tanta abundancia nos arredores desta Capital, e bem assim as areias fusíveis de Coima, o quartzo de Sintra, o feldspato fusível da Serra da Estrela, as argilas de Leiria, e de Loures, o manganês de Coimbra, a pederneira que temos pela borda-mar, e no cabo de S. Vicente; para fabricar as escamas de cobre e as cinzas para a pintura e esmalte,*

---

<sup>8</sup> Em França F.Bastenaire-Daudenart aponta repetidamente esta ignorância (ver por exemplo *L'Art de Fabriquer la Faïence recouverte d'un émail opaque blanc et coloré*, 1ª edição, Paris 1828, pp. 31).

para ensinar a fazer a (?) de estanho e de chumbo com toda a perfeição, e da mesma forma a preparar o colcothar, o precipitado de Cassius,<sup>9</sup> a prata e ouro de concha para aplicar sobre os vidrados, etc. [AHMOPTC, MR3, L. 406, of. 18/10/1833].

## 2.1. Os barros

O objetivo de todo o oleiro era encontrar uma boa argila, entendendo-se como tal, uma matéria-prima capaz de se dividir completamente em água; de precipitar-se deixando a água transparente, devendo o precipitado conservar união suficiente para ser trabalhado à mão e ao torno; capaz de não perder a forma adquirida uma vez seca; de endurecer com o fogo sem fissurar ou fundir, e finalmente, ser capaz, depois de cozida, de suportar os gradientes de temperatura no caso da louça.

Se a documentação existente nem sempre permite compreender com segurança todos os processos de trabalho seguidos em fábrica, não deixa de ser interessante para se conhecer quais as práticas que à época se consideravam desejáveis.

Piccolpasso (Libro Primo) menciona a utilização de dois tipos de barro: um a que chama *genga*, rico em cálcio, adequado para a produção de majólica, apresentando uma cor creme depois de cozido; o outro, sem carbonatos, com uma cor vermelha depois de cozido, próprio para a produção de louça de cozinha. O teor em cálcio assegurava que a faiança tivesse uma retração apropriada no arrefecimento, mantendo o vidrado em compressão e evitando o craquelé [tradução do Piccolpasso: 27-28].

Parece seguro dizer que durante muitos séculos os fabricantes não sabiam ser possível obter uma matéria-prima adequada juntando argila e calcário moído e, por isso, dependiam do empirismo: localização de depósitos de margas<sup>10</sup> com características aparentemente convenientes e teste da sua adequação através de tentativas de vidragem e cozedura. K. van Lokeren-Campagne investigou fontes holandesas e mostrou que uma vez encontradas margas adequadas, elas podiam ser melhoradas por mistura. Mas os produtores recorriam sempre às mesmas origens, incluindo à importação do estrangeiro, e que, apesar dos progressos técnicos, esta situação ainda se mantinha na Holanda em finais do séc. XVIII [Lookeren-Campagne, 2015]. Bastenaire-Daudenart escreve numa época em que já é possível conseguir cientificamente a composição desejável dos barros [op. cit.: 27-32], no entanto afirma que

---

<sup>9</sup> Também chamado “púrpura de Cassius”. É um óxido de ouro com o qual se obtém um rosa velho de alto fogo.

<sup>10</sup> Argilas que contêm uma parte argilosa e outra calcária (carbonato de cálcio) [Lepierre: 13].

muitos fabricantes foram conduzidos à ruína pelo desconhecimento dos meios modernos de análise [op. cit.: 11-13].

Da consulta à documentação da Real Fábrica do Rato multiplicam-se as referências a locais de extração de barro, ao sabor de novas experiências e tentativas de melhorar, ou simplesmente alterar, a louça que se produzia. Ora esta multiplicidade de proveniências dos barros usados pela RFR recomenda prudência na atribuição de fabricos com base na análise das pastas, pois não só se verifica a utilização de barros com diversas origens pela mesma unidade fabril, como as mesmas barreiras forneceriam diferentes fábricas e oficinas do país. No entanto, há com certeza diferenças de composição na mistura de barros e tendencialmente uma maior predominância num tipo específico, possivelmente o mais próximo da unidade fabril. É certo que quanto menor fossem os recursos financeiros para suportar as despesas com o carregamento e transporte, mais próximo teriam de ficar.

Foram contabilizados 17 barros utilizados pela RFR, escolhidos de acordo com as suas propriedades e aplicação, tal como fazem referência alguns dos diferentes ofícios:

- a) De Leiria: Extração do barro no Casal dos Ovos [L. 867]: *tendo encarregado a Joaquim José da Rocha da cidade de Leiria a diligência da extração dos barros necessários para a laboração da Real Fabrica da louça nesta cidade* [L. 404, 1818: 62].  
*A Direção da Real Fábrica das Sedas e Obras de Águas Livres, tendo ajustado com João Francisco da Luz, a compra de mil arrobas de barro de Leiria, por ser o mais próprio para empregar na loiça de pó de pedra, que se manufactura na Real Fabrica da Loiça* [L. 396, 1826: 65].  
*É quase todo composto de argila pura, resistente ao ácido nítrico, tem pouca matéria siliciosa, e não recebe o vidro por causa de ser muito untuoso e saponáceo* [L. 406, of. 18/10/1833: 11-16].
- b) Campo Pequeno: *sendo-me incumbido de fazer as necessárias averiguações a respeito do embaraço que se encontra na extração do Barro do Campo Pequeno que serve para barrar as caldeiras e Fornos da dita Real Fábrica* [L. 411, 1818: 66].
- c) Campo Grande: Existe referência nas notas de despesa no período de Tomás Brunetto (1767) à aquisição de barro desta zona.
- d) Prazeres: Semelhante ao barro vermelho do Colégio dos Nobres *mas com menos carbonato calcário* [L. 406, of. 18/10/1833: 11-16].
- e) Colégio dos Nobres: *O barro vermelho, necessário para a laboração, era retirado do terreno pertencente ao Colégio dos Nobres* [ANTT, L. 384: 175]. Era um barro *chamado vermelho; é um composto natural de argila, óxido de ferro no estado de protoxido, que lhe dá uma cor azulada, carbonato calcário em abundância, e muito pouca sílex. Por*

- consequente um tal barro não resiste ao calor da temperatura rubra, e nela se funde em vidro grosseiro* [L. 406, of. 18/10/1833: 11-16].
- f) Cascais: *sendo preciso aproveitar o barro vindo de Cascais, e tendo Salvador Luiz, feito bom uso dele, pelas combinações que fez com outros: este encarregado seja encarregado de fazer as misturas dos barros, a fim de que a louça saia com a maior perfeição possível* [L. 404, 1822: 89].
- g) Figueira da Foz: *transporte de barro do Porto de Lavos* [L. 396, 1813: 37].
- h) Portela: *A Direção da Real Fábrica das Sedas e Obras de Águas Livres me ordena dirija a Vossa Senhoria o presente Ofício expondo-lhe que tendo noticia que na Quinta que Vossa Senhoria possui no Sítio da Portela pouco distante desta cidade existe veio de Barro ou Argila donde se tem extraído o de que se tem precisado no Arsenal do Exército e sabendo a mesma Direção que na Real Fábrica da Louça desta cidade que está debaixo da Sua Administração se precisa para a laboração dela quantidade do mesmo Barro, Rogasse a Vossa Senhoria que para bem da Real Fazenda e poder promover a dita laboração da Real Fábrica houvesse de permitir e de consentir se extraia o dito barro na quantidade que for do seu consentimento* [L. 396, 1819: 39].
- i) Barro da Serra [da Estrela]: *Existe referência nas notas de despesa no período sem administração (1827) [ANTT, L. 808]. Era um barro branco usado para a louça em pó de pedra mas de pior qualidade que o das minas no Rio de Janeiro.*
- j) Sesimbra: *queira mandar escavar nas Barreiras do distrito dessa Vila de Sesimbra (a onde já se tirou barro para certas obras de Louça que aí se fabricavam) uma carrada dele pouco mais ou menos do que melhor nota tiver e pela pessoa que achar ter mais conhecimento de semelhante operação fazendo-o remeter a entregar nesta Cidade bem acondicionado na Real Fábrica da Louça no Sítio do Rato* [ANTT, L. 462, 05/04/1814]. Como só existe este registo de aquisição de barro, é possível que não tenha sido mais utilizado.
- k) Barro de Rena [?]: *É quase todo composto de carbonato calcário, incapaz por si só de se amassar e servir para a louça: ferve com o ácido nítrico, desfaz-se em espumas, e não tem quase nada de argila* [Livro 406, of. 18/10/1833: 11-16].
- l) Monsanto: *Marne do Baltazar para ser empregado no uso das manufaturas da Louça, porque a experiência tem mostrado ser este o melhor que tem aparecido para o seu efeito* [L. 404, 1823: 92]. Marne, ou argila calcária da serra de Monsanto, foi empregue na produção da louça de pó de pedra, misturado em partes iguais com argila de Leiria [L. 319, 23/04/1819: 130-149].

- m) Rio de Janeiro: argila branca dita “petuntse”<sup>11</sup> e caulino, ambos extraídos do monte de Santa Teresa [AHMOPTC, JC15, 31/12/1767].
- n) Ribeira das Naus: Existe referência nas notas de despesa no período de Tomás Brunetto (1767) à aquisição de barro branco desta zona [ANTT, L. 753]. Em 1771 *por frete de 11 Barris de Tabatinga, que vieram da Ribeira das Naus* [ANTT, L. 753, 1771: 69].
- o) Terras de Vale Pereiro (Bragança): *Pelo que pagou ao beneficiado Rodrigo Luiz Pinhão por dar consentimento para se tirar barro das suas terras de Vale Pereiro, desde Julho, até setembro do presente ano* [ANTT, L. 753, 1771: 82].
- p) Barro do lugar de Soure (Coimbra): *barro de bolo branco (...) ensacado de forma que lhe não possa chegar humidade alguma, advertindo a Vossa Merce que o dito Barro ao tirar-se da terra sai mais escuro, que o da amostra, que depois de seco fica com a mesma brancura, e que esta seja igual* [ANTT, L. 444, 1767: 76].
- q) Barro das Lages [Coimbra?] [ANTT, L. 753, 1776: 172]: adquirido em grande quantidade juntamente com o do Colégio dos Nobres.

A partir de 1828, as designações de “barro coado para pó de pedra” e “barro dito para faiança” [ANTT, L. 551] parecem indicar a compra de barro já preparado. Esta alteração verifica-se igualmente no vidrado para a louça de pó de pedra e a de faiança.

A teoria do químico francês Vauquelin relativa à mistura de barros era conhecida na RFR: *Segundo as experiencias, e análise do celebre Vauquelin para que os barros naturais depois de preparados, ou a boa mistura artificial, deem boa Louça, deve a terra silicia fazer pelo menos os dois terços da pasta, a terra argilosa, ou alumina um quinto até um terço: a cal não é prejudicial quando forma cinco centésimos, ou pouco mais; o ferro é sempre danoso, por que destrói a brancura da pasta, e passando a mais de doze centésimos a torna muito fusível (...) Nesta parte está muito mal servida a Real Fabrica da Louça, por que o seu barro, segundo as minhas experiências contém pouca terra siliciosa, que é a que dá às Louças, a dureza, a infusibilidade, e inalterabilidade, e tem mais cal, e ferro que devia ter* [AHMOPTC, JC10, 09/06/1813: 10].

Em 1833, é descrita uma experiência de mistura de quatro qualidades de barros que a RFR se podia servir: do Colégio dos Nobres, dos Prazeres, barro de Rena e de Leiria *ora com estes barros não era possível fazer nunca um biscoito bom, nem mesmo tolerável, sem lhe corrigir os defeitos naturais. Procurei portanto lavar bem os barros denominados – vermelho, e dos*

---

<sup>11</sup> *Pe-tun-tse* é um barro muito branco, fino e macio ao tato [Ferreira da Silva, 1804: 21]

*Prazeres, para lhe tirar a maior parte do carbonato calcário, o qual se calcina na primeira cozedura, e soltando o gaz ácido carbónico, faz a massa do biscoito muito porosa, além de ser um fundente das argilas quando entra nas misturas em abundância. Supri a falta de sílex com a adição de uns restos de coadura de pederneira que havia no fundo de um tanque, e para ligar tudo juntei-lhe o Barro de Leiria. As tríplexes ligas metálicas, e as misturas dos seus óxidos têm muita analogia, dão um composto em que as moléculas componentes se não ajustam nem tocam por todos os lados, e daqui vem o poderem sofrer as rápidas transições do calor para o frio sem racharem as peças delas formadas; porque nem se contraem, nem se dilatam com rapidez, e vão lentamente passando de um a outro estado, e por isso resistem. Por conclusão de tudo isto cheguei a poder formar uma excelente louça, que acreditará muito a Real Fábrica [L. 406, of. 18/10/1833: 11-16].*

A mistura de dois a três tipos de barro deveria dar resposta às dificuldades encontradas na produção cerâmica, tais como: tempo de secagem; empenos; retração; fratura, resistência ao fogo, craquelé e cor do vidrado branco [Xavier: 66].

Os barros escolhidos eram extraídos dos barreiros<sup>12</sup> entre julho e setembro, pelos carreiros, e transportados para as oficinas, onde permaneciam no interior de covas ou tanques com água para *invernar* ou *apodrecer* (Fig. 2.1). A escolha decorria nesta época do ano para que o gelo do inverno penetrasse nos barros para os separar, sendo a primavera a época de preparação. De um modo geral, os tanques localizavam-se próximos de um poço ou nascente. Tinham de profundidade perto de 1,5 m e a dimensão estava relacionada com o volume de produção da oficina. As paredes eram revestidas com tábuas e o fundo com ladrilhos, tijolos ou pedras lavradas [Xavier: 7].

Um dos processos mais antigos para elevar a plasticidade das argilas consistia em armazenar, durante bastante tempo, massas húmidas deste material, conseguindo-se uma desagregação lenta e contínua subdivisão das pastas, pela ação da água e das mudanças de temperatura. Os que deixassem ao ar teriam de o mover todo o inverno, com pás de ferro, enxadas e com paus (Fig. 2.3a) [Ferreira da Silva: 22].

---

<sup>12</sup> O azeite servia para retirar o barro das minas (RFR).

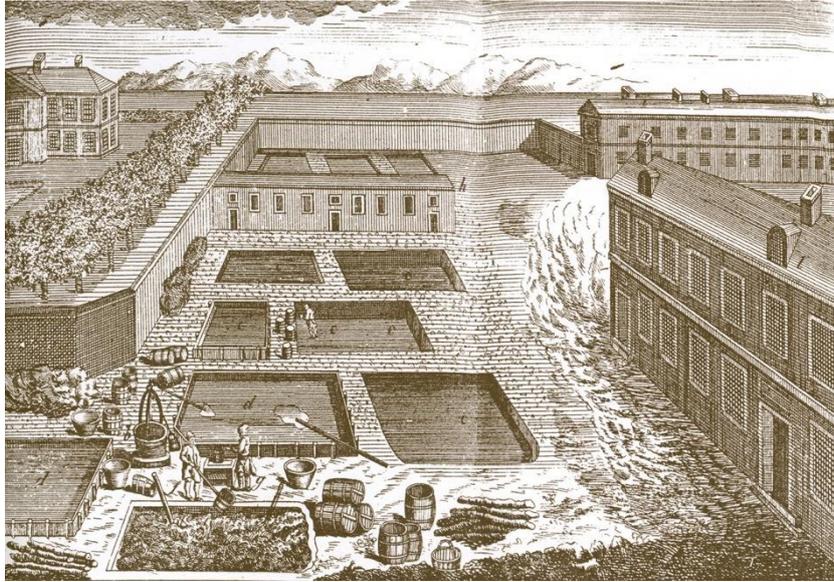


Figura 2.1: Representação de uma olaria e do lugar onde se preparavam os barros [Xavier: Est. I].

Estes procedimentos também foram aplicados na RFR e as qualidades do barro dependiam da boa preparação: *Esta preparação consta de algumas operações que apontarei em breve: 1º da escolha, e separação dos pedaços de barro bom do mau, o que se faz primeiramente quando se cava a terra e depois com mais miudeza, e exatidão dentro da Fábrica. Por esta escolha se separarão os veios de pirites, as areias grossas, os pedregulhos; 2º a lavagem em diversos tanques, e cubas, pela qual se separa a areia que se precipita no fundo, e parte da terra calcária, que vem à superfície. Esta operação se facilita, deixando em primeiro lugar o barro cavado, exposto aos frios, e geadas do Inverno, para que o repassem, abram, e dividam, e só na Primavera é que se pisam, ou moem, e depois de serem lavados devidamente, e depositada a matéria das águas lodosas nos tanques, ou cubas próprias, separa-se, e junta-se em montes o barro fino, deixando-se enxugar, e curtir ao ar para que fermente o barro, se destruam os princípios vegetais, se decomponham as pirites, dando-se a massa de tempos em tempos sem repiso de humedecida com água limpa, e pura. Estas operações são na fábrica muito compendiosas, e imperfeitas, e daqui vem a má qualidade de sua louça (...)* Como já disse, que nem sempre os barros, ainda os melhores contêm os ingredientes necessários, para que a pasta tenha toda a dureza, e infuzibilidade necessária, é portanto preciso que além da preparação apontada, se junte ao barro que o precisa as partes que lhe faltam, como por exemplo, o quartzo, ou pederneira queimada, pisada, peneirada e lavada, às vezes alguma terra tal coza, ou ainda o feldspato preparado nas devidas dozes, pois é de facto que quanto

*mais perfeita for a mistura, e a massa mais bem trabalhada, e velha, muito melhor Louça dá*  
 [AHMOPTC, JC 10, 13/02/1813].

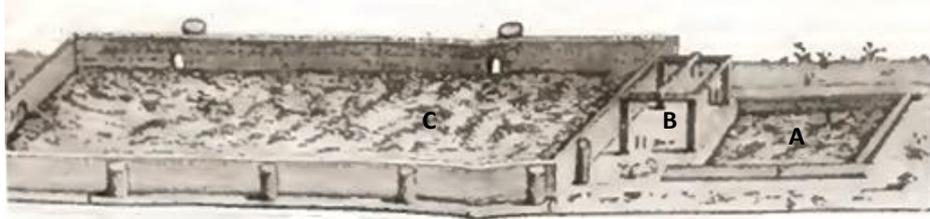


Figura 2.2: Tanque e pia de preparação do barro: A – pia onde se desfaz o barro; B – suporte elevado para a passagem da água cheia de barro através da peneira; C – tanque que recebe o barro depois de passado pela peneira [Xavier: Est. III].

A água barrenta, retirada com um *barrilete*, era coada por uma peneira de crinas, palha ou de seda escolhida de acordo com a qualidade desejada para o barro, para passar a tanques de grande dimensão (Fig. 2.3 b, c). Após a deposição do barro, a água era retirada por aberturas laterais nas paredes dos tanques ou deixava-se evaporar. O barro, depois de retirado com uma *palheta* era levado para o interior das oficinas para ser trabalhado, após alguns dias de secagem.

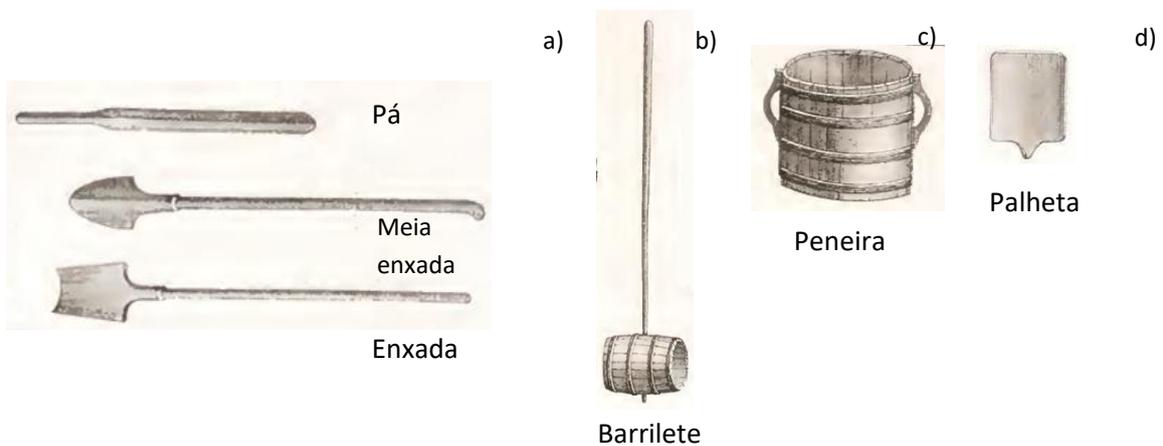


Figura 2.3: a) A pá e os dois tipos de enxada serviam para revolver o barro nos tanques, sendo a primeira usada nos baldes; b) Barrilete; c) Peneira; d) Palheta [Xavier: Est. III].

O barro era misturado com areia na proporção de duas partes de barro novo para cinco de areia, com o objetivo de diminuir a retração, sendo a mistura amassada com os pés, *o amassador descalço se chega ao monte de barro; a sua postura é, com a mão esquerda firmada sobre o joelho esquerdo, e porque o barro escorrega, para não cair, tem na mão*

*direita um pau, em que se firma. Separando então das bordas um pouco de barro com o pé esquerdo o despega, e lança fora do monte, dá um pequeno paço adiante, e faz o mesmo* [Ferreira da Silva: 26]. A esta mistura, também era adicionada uma parte de aparas pois *este barro das aparas, que já tem a liga da areia, e já foi posto em camada amassado, e trabalhado, ajuda a trabalhar melhor o barro novo* [Ferreira da Silva: 24]. O método consistia em espalhar areia no pavimento onde se estendiam camadas de barro novo e do barro húmido das aparas (Fig. 2.4). A amassadura nunca era inferior a quatro horas e o processo permitia a extração de pedras ou pirites que aí se encontravam. Nas notas de despesa da RFR existe referência às areias do Campo de Santa Clara (1767) e de Coima (1771), sabendo-se que a última fazia parte da composição do vidrado.

Sobre a limpeza do barro num documento datado de 1813 da RFR é referido que *A Fábrica não usa, nem nunca usou ingredientes no barro, mas tem muito cuidado em fazer escavar com asseio e bem escolhido na Mina ou barreiro onde se corta se lhe separam quando se encontrão, todas as partículas estranhas que prejudicam como são asa de cântaro, pé de galinha, conchinha, buzio, salitre, cré, oca, ferrugem, pedrinhas, areias, cascão, e musgos que de tudo isto costuma aparecer nos cernis, veios, e cabos dos barros; porém nunca pedregulhos como diz o informante que se encontram; separam-se todas estas partículas, e se deixam no Campo, e na Fábrica quando se coa e passa para os tanques pela peneira aparece o que escapou da primeira separação*<sup>13</sup>. Mas dez anos depois num outro ofício é pedida a construção de um *“tabuleiro para pisar o barro”* (...) *acontece que se continua a pisar o barro de forma antiga, estando exposto a receber a terra, as pedras que vão pegadas aos pés dos trabalhadores empregados naquele laboratório; e sendo isto muito prejudicial à manufatura* [ANTT, L. 404, 03/02/1823: 91]. As pirites e fragmentos de mina de ferro são dois dos elementos mais referenciados como responsáveis pelos defeitos.

As produções de azulejos dos séculos XVII e XVIII diferenciam-se na caracterização das chacotas resultantes desta fase de preparação. Na grande maioria dos azulejos do século XVII: a) a lavagem dos barros terá, eventualmente, sido feita separadamente de acordo com os seus tipos e a limpeza era deficiente pelas inclusões que são encontradas; b) a mistura dos barros parece ter sido feita à mão ou a amassadura com os pés era insuficiente, resultando num marmoreado de argilas vermelhas e beges que são evidentes em toda a espessura; c) a espessura média dos azulejos é de 15 mm e o tamanho é quase sempre de 14 x 14 cm. Nos séculos XVIII-XIX: a) a lavagem dos barros pode, eventualmente, ter sido feita já misturada de acordo com as proporções da receita pelo que as chacotas mostram uma cor uniforme; b) a

<sup>13</sup>AHMOPTC, JC10, 09/06/1813: 10.

amassadura com os pés não era perfeita já que surgem por vezes inclusões; c) a espessura é mais reduzida mas o tamanho manteve-se idêntico ao do período anterior.

É possível que a despesa com a lavagem e peneiração dos barros só fosse tida com a louça, já que os azulejos eram produtos para venda mais barata. Deste modo, para o fabrico da louça era importante que a mistura ficasse uniforme e para isso os oleiros *cortam o barro com um arame de latão, e examinam se a cor está uniforme em toda a extensão do golpe, e se há lugares mais brilhantes, que outros.* [Ferreira da Silva: 27].



Figura 2.4: Interior de uma oficina onde se vê o barro a ser pisado e à direita as placas de barro amontoadas depois de terem sido amassadas e batidas [Xavier: Est. II].

Lepierre dedica um capítulo às argilas e análise das pastas [op. cit.: 12-18] indicando, na sua obra, os resultados analíticos das matérias-primas utilizadas pelas fábricas nacionais para as diversas produções, incluindo as de azulejos, que separa da faiança fina, classificando-a como “faiança esmaltada”.

## 2.2. A manufatura de ladrilhos/azulejos

Nas descrições da produção cerâmica nas enciclopédias técnicas não existe referência à produção de azulejos, tal como hoje os definimos, porque era um produto de pequena monta comparativamente a outras peças mais importantes de faiança. Na época, este material de revestimento estava incluído na produção de ladrilhos de louça e é sobre estes, juntamente com o conhecimento das técnicas tradicionais de fabricação de azulejos, que é construído este texto. Em Portugal, a primeira instrução para a fabricação de azulejos que conhecemos data de

1882, num livro académico sobre materiais de construção onde são chamados “ladrilhos” e classificado no grupo das “pedras artificiais” [Rebello Pedrosa, 1882-1883].

As peças eram produzidas a partir de um grande molde quadrado em madeira que *faz os ladrilhos mais grossos do que devem ser; não só porque diminuem, quando secam, mas também, porque ficam mais delgados quando os batem*, depois do barro ter sido amassado à mão [Ferreira da Silva: 28]. Assente sobre uma pedra, com areia espalhada sobre a superfície para que o barro não agarrasse, o molde era enchido com pequenas porções de argila e comprimido com as mãos *porque este barro deve ser mais duro (...)* Depois de estar o molde bem cheio por todas as partes, o moldador toma a plaina, molha-a na água, e pegando nela com ambas as mãos, a passa fortemente por cima do molde, para tirar todo o barro, que excede à grossura, que deve ter [Ferreira da Silva: 31] (Fig. 2.5).

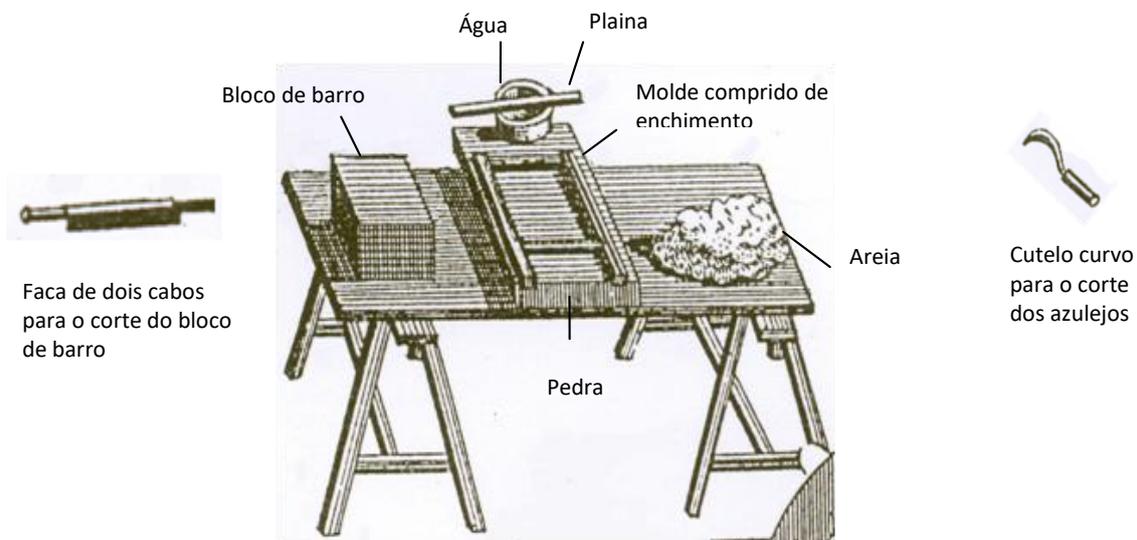


Figura 2.5: Imagem ilustrativa de uma bancada e com o que é necessário à produção de ladrilhos [Ferreira da Silva: Est. I].

Depois de manufacturados, eram sobrepostos uns nos outros sem correrem o risco de se colarem, graças, quer à dureza do barro, quer à presença da areia. Após secagem, eram colocados em prateleiras feitas com varas que permitiam a circulação de ar em todas as áreas da peça, sendo virados regularmente para atingirem o mesmo grau de secagem. Sobrepostos uns nos outros sobre um banco e ainda com alguma maleabilidade (possivelmente em estado de couro) eram batidos com um maço ou um rolo<sup>14</sup> para os comprimir e reduzir as bolhas de

<sup>14</sup> Existe referência nas notas de despesa a “pedra para bater o azulejo”.

ar, voltando novamente para a secagem nas prateleiras (Fig. 2.6). Esta operação conduzia à perda da forma e o corte do excedente era feito com recurso a um calibre de ferro.

Para evitar o aparecimento de fendas, e porque a secagem no interior da peça não é igual à da superfície, os modeladores voltavam a colocar os azulejos em pilha num espaço húmido durante cerca de seis dias. Ainda num estado maleável, eram novamente batidos e *Tudo isto se faz para que o barro fique bem unido, igual em toda a parte com a devida consistência, e sem ar intermédio* [AHMOPTC, JC10, cap. 3º, 4º, 1813]. Este procedimento é perceptível, por vezes, pela ondulação ou marcas nas superfícies de alguns azulejos do século XVII (Fig. 2.7).

Formavam-se pilhas de 20 unidades junto a uma parede e com o barro um pouco mais seco procedia-se ao corte, com um cutelo curvo, a partir de uma matriz em ferro, com a dimensão final com que se pretendiam os azulejos. A documentação refere que *um bom obreiro pode aparar 1800 ladrilhos por dia* [Ferreira da Silva: 34]. A secagem dos azulejos aqui descrita era feita no exterior, nunca ao sol e em zonas arejadas, o que torna assim possível tão numerosos procedimentos com o barro.



Figura 2.6: Maço que serve para bater o barro [Xavier: Est. V].

Figura 2.7: A marca impressa na superfície de um azulejo de cercadura parece concordar com a ponta de um maço [Imagem: L. Esteves].

Em carta escrita ao Rei por Diogo Augusto de Castro Constancio e Joze Raymundo Antonio de Saã, a 4 de Fevereiro de 1830 é mencionado que *o ladrilho era guarnecido de gáveas em roda, a fim de que nestas possa penetrar o cimento em que for assente, ficando por isso muito mais seguro e durável* [ANTT, L. 17: 191]. Tratava-se do escacilhado que era produzido quebrando as arestas do tardo com uma picadeira para aumentar a área de aderência do azulejo à argamassa de assentamento. Este processo tanto podia ser realizado com o azulejo ainda cru e, nesse caso, os entalhes mostram escorrências de vidrado, ou depois da cozedura do vidrado com as superfícies limpas e provavelmente executado em obra. O primeiro caso parece predominar, justificado talvez pelos riscos de fratura que este modo de atuação poderia

provocar em peças já decoradas, o que obrigava a que esse trabalho tivesse que ser executado por um azulejador experiente. O escacilhado realizado com o azulejo cru ou em obra poderá ser uma característica diferenciadora entre oficinas.

Depois da manufatura e secagem, os azulejos são submetidos à primeira cozedura, cuja operação é designada por enchacotar [Rebello Pedrosa: 106].

### **2.3. Fornos cerâmicos e seu enforamento**

Piccolpasso descreve e ilustra com grande detalhe um forno de faiança utilizado em Itália no séc. XVI [op. cit. Libro II, pontos 92-100]. A Figura 2.8 reproduz algumas das ilustrações originais, vendo-se que se trata de um forno alongado onde a queima é feita numa câmara inferior, possuindo um sistema de ventilação para controlar o fogo. O autor informa que os mestres consideram o desenho dos fornos um segredo oficial que lhes foi ensinado e que o combustível utilizado era tojo e ramos de árvore.

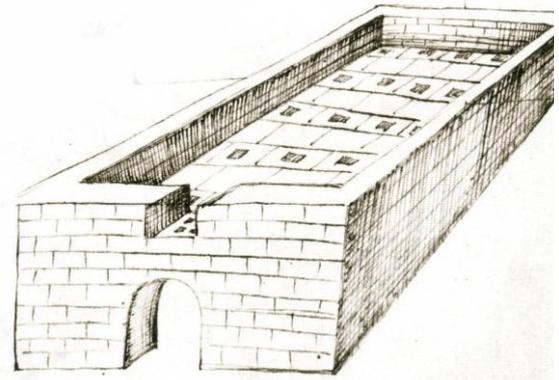
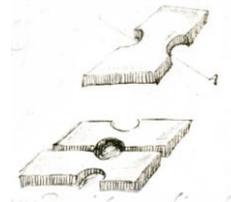
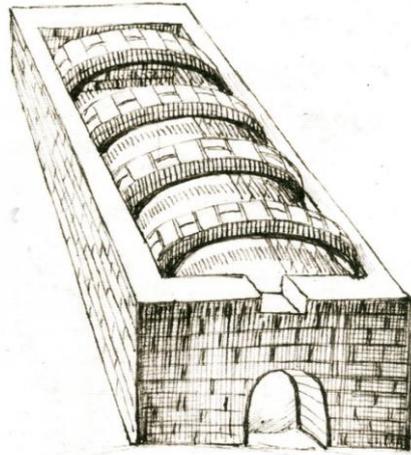
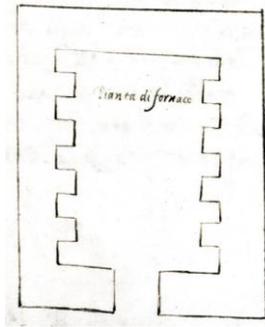




Figura 2.8: Desenhos de Piccolpasso com a planta e partes que compõem um forno cerâmico do século XVI.

Em 1828, Bastenaire-Daudenart descreve fornos semelhantes, de planta retangular com cerca de 2,70 m de largura e até 4 m de profundidade, dizendo que eram os únicos utilizados trinta ou quarenta anos antes, mas que tinham diversos inconvenientes, incluindo o fato de a alimentação em combustível ser feita apenas pelo eixo e de a temperatura no interior ser muito desigual, mais baixa no centro do que nos cantos. Afirma que os fornos ovais ou, pelo menos, de cantos arredondados têm substituído os antigos fornos angulosos.

Um forno deste último tipo, usado em Paris cerca de 1800, é ilustrado por Ferreira da Silva (Fig. 2.9) e um forno semelhante, embora de construção diversa, é ilustrado por Lepierre como característico das fábricas de Coimbra (Fig. 2.10).

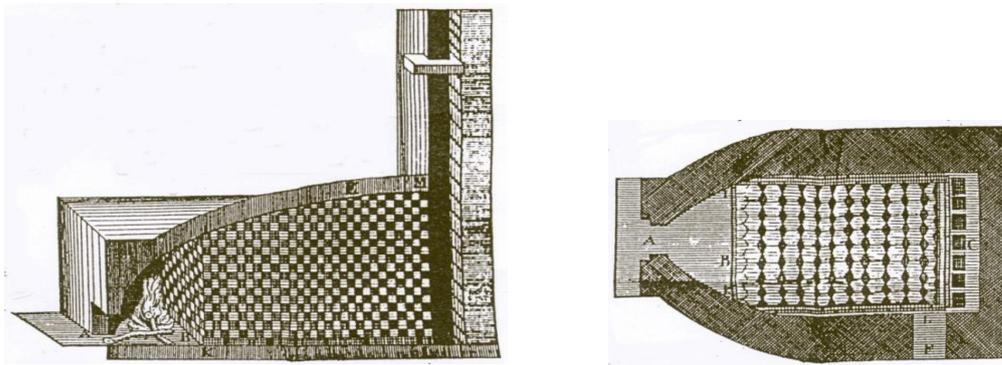


Figura 2.9: Ilustração de um forno usado para a cozedura de ladrilhos e louça (vista em corte de perfil e de topo) [Ferreira da Silva: Est. I].

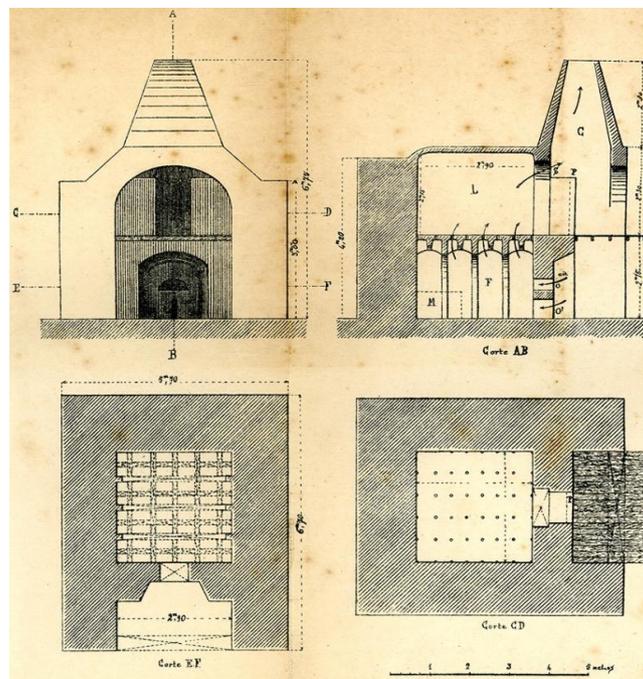


Figura 2.10: Ilustração de um outro forno usado para cozer a louça nas fábricas de Coimbra (vista de frente, em corte de perfil e de topo) [Lepierre: Fig. 7].

O forno representado na figura 2.9, usado na cozedura de ladrilhos e louça, era composto por uma fornalha onde era colocada lenha, da câmara interior do forno e de uma chaminé para a saída dos fumos.

Basicamente, o ar quente circulava a partir da fornalha, subindo para a abóbada até atingir o fundo do forno onde descia para sair pelas aberturas que ligavam à chaminé. Como a chaminé era construída abaixo do pavimento, *é preciso, que a corrente de ar, que entra pela boca A, passe ao tubo D, pelos buracos C. Deste modo, tendo seguido a curvatura da abóbada, até perto de M, o ar quente desce ao longo das paredes do tubo da chaminé, que se chama lingueta, para ganhar os buracos que estão em C e tornar ao tubo C, D* [Ferreira da Silva: 36]. Como a entrada de calor era mais pequena (fornalha) do que o fundo do forno e como os lados não recebiam tanto calor como ao centro, era necessária a colocação de lenha nas zonas laterais.

A entrada para o forno era feita lateralmente a partir de *F* (Fig. 2.9, vista de topo) que era tapada por um murete de tijolos após o enforamento e desmanchada após a cozedura. A seguir à fornalha era construída uma parede de tijolos dispostos com intervalos entre si para que o calor comunicasse com o interior da câmara. Esta parede não era desmanchada e quando necessário procedia-se a reparações.

Os ladrilhos eram colocados sobre tijolos *que se põem deitados, (...) de modo, que hajam dois dedos de distância de um ao outro ladrilho, e que o meio do ladrilho da ordem superior corresponda ao vácuo dos ladrilhos da ordem inferior* [Ferreira da Silva: 38]. Este procedimento só seria possível para ladrilhos sem vidrado. Continuando a descrição no enchimento do forno, *depois de se terem levantado até à abóbada quatro pilhas de tijolos ordinários, se põe achas de lenha entre as paredes do forno, e as pilhas de tijolos; depois se arranjam sobre o pavimento do forno, os tijolos de fornalha, e por cima as pilhas de ladrilhos de Sala*. Percebe-se que os ladrilhos de melhor qualidade (azulejos?), eram colocados a meio do forno por ser este o local de maior e mais regular calor. A cada duas ou três pilhas colocavam-se achas de madeira entre os tijolos e as paredes do forno; no fundo (lingueta); e, por fim, outras, com o comprimento do maior pé-direito que se punham na vertical. O trabalho de enforamento terminava em *F*, com tijolos, azulejos ditos *ordinários* e achas [Ferreira da Silva: 35-39]. Entre peças vidradas não era colocada lenha e nas laterais do forno, onde ela era necessária, dispunham-se peças cruas para a primeira cozedura.

Embora a descrição seja bastante exaustiva, não se explica como se processava a separação dos ladrilhos ou azulejos vidrados. Poderão as caixas e prateleiras usadas para a louça, ter sido utilizadas para os azulejos vidrados? É uma questão para a qual que ainda não foi encontrada resposta. Mas, como as cozeduras eram muito dispendiosas, e no sentido de ocupar o máximo

da capacidade das câmaras, até hoje pensa-se que muitos azulejos terão sido cozidos na vertical, possivelmente, nos espaços vazios entre peças tridimensionais, tal como alguns exemplares o demonstram (Fig. 2.11). Embora, menos comum, o reaproveitamento de azulejos já decorados para pintura de um novo painel comprova, também pela decoração nas duas faces e sem marcas de mobiliário de enforamento, que só podiam ter sido cozidos na vertical (Fig. 2.11b). Neste caso, o escacilhado das arestas só foi realizado no assentamento. Entre peças vidradas devia-se manter uma distância de segurança para que não ficassem coladas durante a cozedura. Nos azulejos é frequente encontrarem-se marcas de colagem de outras peças (Fig. 2.11 c).



Figura 2.11: a) Os escorridos no azul mais escuro mostram que o azulejo foi cozido na vertical ou, pelo menos, inclinados (Col. MNAz, azulejo do século XVII); b) tardozes de um painel de padronagem polícromo do século XVII que mostram o reaproveitamento de azulejos não comercializados na primeira produção (Inv. 9033Az); c) marca de colagem, possivelmente, de um outro azulejo (Col. MNAz, azulejo século XVIII, refª e, b24) [Imagens: L. Esteves].

A cozedura tinha um primeiro momento de aquecimento, *com um pequeno fogo de paus grossos, que façam mais fumo, do que chama*, que os oleiros designavam por *humedecer*, pois servia para retirar a humidade do barro e do interior da câmara, evitando a quebra das peças. Em seguida começava a cozedura propriamente dita, designada por *têmpera*, com a duração de 36 horas, sendo as últimas 12 horas destinadas ao aumento do fogo. A cozedura terminava com o grande fogo de chama ou labareda *que se faz no fim do cozimento com feixes de lenha, ou madeira rachada* em grande quantidade e seca, por mais sete ou oito horas. É nesta fase que os paus que se meteram no interior do fogo ardem, sendo considerada a etapa mais perigosa no processo com louça vidrada, já que a queima pode levantar muita cinza [Ferreira da Silva: 96]. Alguns azulejos são representativos da falta de controlo nesta última fase de cozimento, apresentando, no vidrado, defeitos de fabricação, tais como crateras, refervido, pigmentação cinzenta do vidrado e o desaparecimento da cor, em especial do amarelo (Fig. 2.12) [Mimoso e Esteves, 2011]. Terminado o processo de cozedura, a boca do forno era

tapada com uma chapa de ferro e o arrefecimento processava-se por sete ou oito dias [Ferreira da Silva: 39-41].

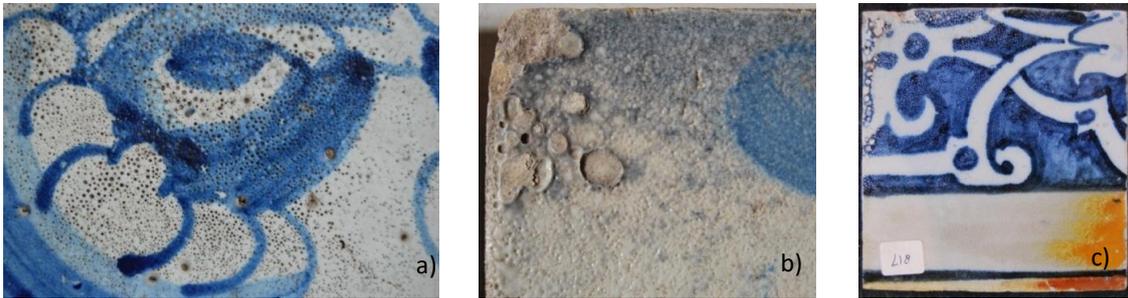


Figura 2.12: Defeitos de cozedura causados pelo recozimento e efeito das cinzas. a) Refervido (Col. MNAz, séc. XVII-XVIII); b) Crateras e pigmentação cinzenta resultante do contacto das cinzas (Col. MNAz, azulejo da produção de Coimbra, século XVIII, ref<sup>a</sup> G3 D); c) Perda da cor amarela ou laranja por excesso de temperatura de cozedura (MNAz, séc. XVII, ref<sup>a</sup> L18 [Imagens: L. Esteves]).

Sobre a cozedura diz Bastenaire-Daudenart que as peças são enchacotadas e cozidas em vidro no mesmo forno e simultaneamente, sendo as peças em primeira cozedura colocadas no topo do forno e as que vão cozer o vidro no andar mais baixo e mais quente [op. cit.: 275]. Um outro modelo de forno, que permitia separar fisicamente as duas operações, é apresentado na *Arte do Louceiro* e tem configuração vertical, em que a fornalha, numa cavidade escavada no solo, ocupava todo o perímetro do forno e tinha a vantagem de não expor as peças às cinzas. *O que conduz o fogo [atiçador], desce dentro desta cova, e forra de lenha pela boca da fornalha, debaixo do corpo do forno, onde se metem as obras, que se querem cozer* (Fig. 2.13) [Ferreira da Silva: 87]. Há registo de cozedura de quatro dias e três noites em contínuo, em que as primeiras doze horas correspondiam ao aquecimento em fogo moderado. Neste caso, o arrefecimento tinha a duração de três dias e três noites [Ferreira da Silva: 120].

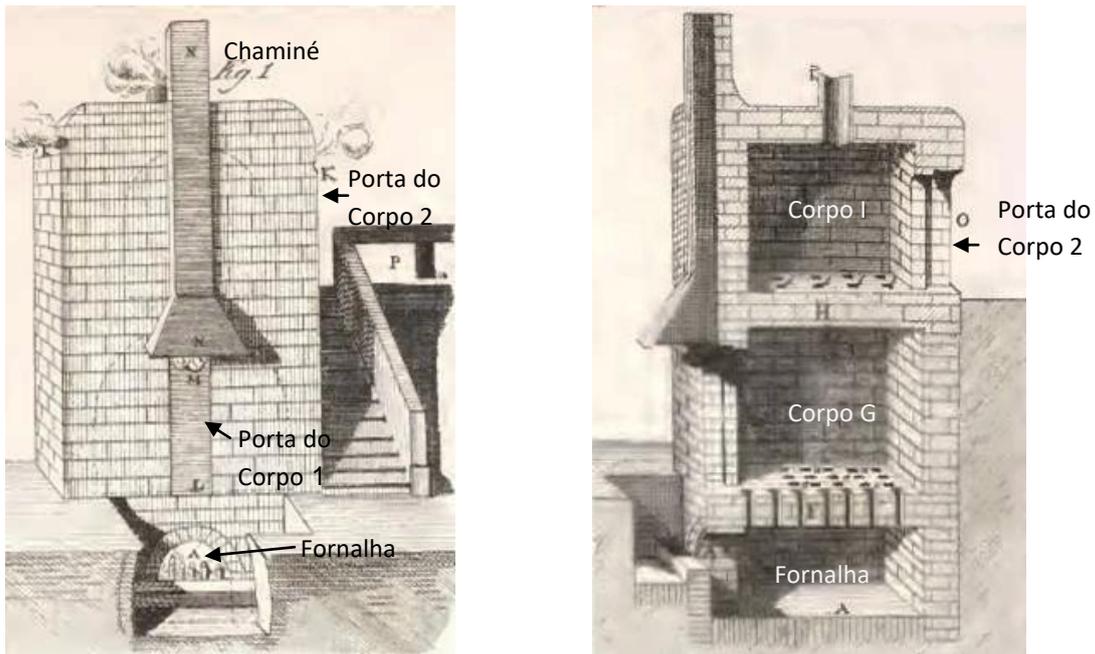


Figura 2.13: Vista de frente e em corte de perfil, de um forno vertical composto por três corpos: fornalha e duas câmaras de cozedura [Ferreira da Silva: Est. III].

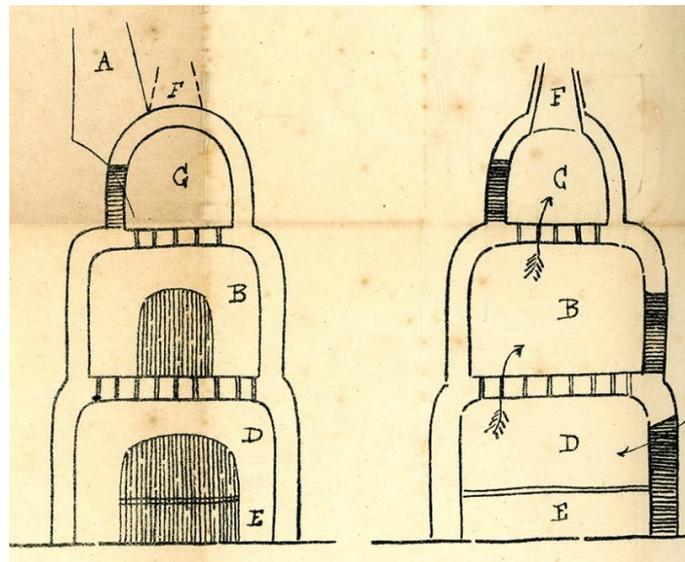


Figura 2.14: Forno do mesmo tipo usado na Fábrica da Fonte Nova em Aveiro com cozeduras de 28 horas. Em C é cozida a chacota; a louça vidrada em B; D corresponde à fornalha e E o cinzeiro; F é a chaminé ou buzinode [Lepierre: 113, Fig.6].

A fornalha era fechada por uma abóbada com aberturas que correspondia ao pavimento do corpo 1 onde eram colocadas as obras vidradas. Esta câmara era fechada em cima da mesma maneira, ligando ao segundo corpo do forno, onde se colocam as peças a enchacotar. Acerca da distribuição do calor, é referido que *como o ar quente sempre sobe, logo que o forno se*

*esquente, no corpo I [corpo 2, fig. 2.13], é maior o calor do que no corpo G [corpo 1, fig. 2.13], que ao princípio tinha mais calor, do que o outro, que fica mais alto [Ferreira da Silva: 89].* A parte mais alta da abóbada que cobria o corpo superior tinha uma abertura, ao qual se juntavam mais quatro laterais, que serviam de saída ao ar que entrava na boca da fornalha, obrigando o calor a subir. Era ainda composto por uma chaminé e duas aberturas no cimo das portas para o corpo 1 e 2, para que o fumo pudesse sair.

O fogo era ateadado à entrada da fornalha para ser depois empurrado e distribuído no interior. Na porta da fornalha era colocada a lenha, na vertical, para reduzir a corrente de ar, permitindo uma melhor distribuição do calor no interior do forno. O processo de cozedura era idêntico ao descrito no forno anterior. Lepierre ilustra, na Fig. 6 do desdobrável, um forno deste tipo, com duas câmaras sobrepostas, permitindo separar fisicamente o enchacotamento e a cozedura do vidro. Era usado na Fábrica da Fonte Nova em Aveiro, no último quartel do séc. XIX (Fig. 2.14).

A prática de cozer conjuntamente peças cruas com peças vidradas era frequente dada a preocupação em atingir o máximo da capacidade no interior do forno. O enforamento, num forno com uma só câmara, processava-se de acordo com o tipo de chacota após cozedura: *“acontecendo ser o barro muito duro ao cozer, põem-se o cru em baixo sobre o lastro do forno, e o cozido esmaltado em cima; ao contrário, não sendo o barro duro” [Xavier: 26].*

Pelo que ficou escrito é clara a importância da localização das peças no interior do forno, realizada de acordo com a temperatura. Como as chacotas muito cozidas não recebiam bem o vidro branco, porque a porosidade diminuía, as peças em cru eram geralmente arrumadas no alto. Piccolpasso também aconselhava a colocação de peças de qualidade nos melhores locais do forno e as outras distribuídas pelos restantes espaços.

Note-se que no tempo de Piccolpasso, o vidro era cozido a uma temperatura superior à de cozedura da chacota, calculando-se que a temperatura máxima atingida variasse entre 950 e 1000 °C [Piccolpasso: 27-28]. Esta metodologia é também confirmada nos finais do séc. XVIII, em França por Bastenaire-Daudenart [Bastenaire-Daudenart: 275] e em Portugal, em 1899 por Charles Lepierre [Lepierre: 82]. Lepierre refere que enquanto em Espanha o sal marinho era adicionado à pasta para aumentar a porosidade, em Portugal, o processo distinguia-se pela cozedura de mais baixa temperatura, com ou sem adição de areia. No entanto a temperatura tinha de ser suficientemente alta para que ocorresse a decomposição dos carbonatos de cálcio e não afetasse a qualidade do vidro pelo surgimento de poros.

Os tempos de cozedura referidos por Xavier [Xavier: 19] para a louça vidrada são menores que os referidos na *Arte do Louceiro*. Porventura, a fragilidade das peças com o barro cru e ainda com água na sua constituição, justificavam tempos de cozedura mais longos pela fase inicial de

aquecimento. São referidas 6 a 10 horas em aquecimento gradualmente moderado, seguindo-se um aumento, que deveria ser mantido por três horas. A entrada era depois tapada para o grande fogo, que se desejava regular e sem labareda para não atravessar os crivos da abóbada, o que afetaria o vidrado. Era por isso necessário não deixar consumir a madeira antes de ter perdido a sua maior chama. O desenformamento sucedia, geralmente, ao fim de 36 horas de arrefecimento [Xavier: 20] e na RFR era feito às segundas-feiras [AHMOPTC, JC7, Doc. 01/07/1816: 1].

Os tempos relacionados com o enformamento, cozedura e arrefecimento eram longos tal como atesta a documentação da RFR: *Deve-se notar que a laboração desta Fábrica tem sido muito diminuta, porque ela não tem excedido de uma fornada em cada vinte dias* [L. 399; crédito, 1813].

A verificação do estado de cozedura era feito nas peças de “prova”, que se retiravam de tempo a tempo para serem analisadas [Baptista Lúcio: 324]. Por exemplo, as provas do enchacotamento que se agarrassem fortemente à língua eram sinal que o biscoito estava bem cozido.

Não é consensual qual a matéria que deve receber o alto fogo, se a chacota ou se o vidrado, *uns dizem que só basta cozer medianamente a obra, antes de meter o verniz, para que o verniz se possa introduzir pelos poros do barro, e que ao depois é preciso dar um grande fogo para cozer as obras cobertas de verniz. Outros, dizem que da primeira vez, que se cozem, é preciso fazer um grande fogo, e da segunda quanto baste para derreter o verniz* [Ferreira da Silva: 98-99]. Porém, este problema não se coloca do mesmo modo numa cozedura conjunta.

Das diferenças de temperatura e da maior ou menor exposição ao fogo, no interior do forno, resultam peças diferentemente cozidas o que poderá ser uma explicação para que num mesmo revestimento azulejar sejam encontrados azulejos sãos ao lado de outros com danos.

É referido também que as diferentes espessuras numa mesma peça contribuem para diferentes desempenhos durante a cozedura, podendo levar ao aparecimento de fendas ou até mesmo de fraturas [Xavier: 113]. Mas se existiam prejuízos na cozedura, era no arrefecimento que as fraturas, fendas e craquelé podiam ganhar importância com o choque térmico, valendo-se por isso de tempos bastante longos até o desenformamento, como ainda hoje se faz. O craquelé, resultado da falta de compatibilidade entre a chacota e o vidrado ou de repentinas mudanças de temperatura, foi um dos exemplos mencionados na documentação consultada. Um dos efeitos posteriores apontados, resultantes desta rede fissural, foi o destacamento em mosaico do vidrado com chacota agarrada, como consequência da dilatação da chacota pela absorção de água [Xavier: 115].

Em 1770, a RFR tem quatro fornos prontos para aumento da produção [AHMOPTC, JC7, Doc. 05/09/1770: 1]. Quando, em 1813, José Bonifácio de Andrada e Silva<sup>15</sup> foi chamado a pronunciar-se sobre a produção da RFR - nomeadamente sobre a que era da responsabilidade do Doutor Joaquim Rodrigues Milagres<sup>16</sup>, na “longa memória” [AHMOPTC, JC 10, Doc. 13/02/1813: 1- 8], dividida em quatro capítulos, que então redigiu, não pôde deixar de se pronunciar sobre os fornos: *a maior parte das peças saem defumadas, ou amareladas, o que assento provir de não ter o fumo respiradouro na parte superior da abóbada do forno como é já costume antigo, e muito mais pela grande quantidade de fumo que se forma ainda com mato bem seco pela sua má aplicação deitando-se de cada vez porção maior da que convém, e é necessário. (...) Pelo que é necessário que se deite de cada vez o mato no forno em menor porção, no que talvez se poupe uma quarta, ou quinta parte, aumentando-se assim muito o grau de força de calor, ou dar ao forno uma corrente de ar, por meio de uma porta, oposta à do combustível que deve estar fechada, e a do ar abrir-se mais, ou menos segundo se quiser mais ou menos forte o calor (...)* A figura, e dimensões próprias de um bom forno de Louça são subordinadas à natureza do combustível de que podemos usar, e requerem grandes conhecimentos de física, e química, da teórica, e técnica do fogo. O fogo para dizer assim é a alma de qualquer Fábrica de Louça, e um bom forno o requisito mais essencial da mesma, para que se cozam bem as peças, e se economize o combustível. Para que corresponda a estes fins, deve a sua construção ser tal, da sua natureza que possa aquecer com igualdade por toda parte que se possa aumentar, ou diminuir, segundo as circunstâncias o grau de calor, pois que do regime do fogo depende muito o bom cozimento, e pouco refugo; que contenha muita Louça de uma vez, e que finalmente sirva para biscoitos, e cozer afinal. Hoje em dia são conhecidos de diversa figura, e contração, como quadrados, quadrilongos, ovais, e redondos, de uma, ou mais Câmaras, com uma, ou mais foganhas, ou bocas do fogo. Fazem-se de tijolo, ou de pedra de areia, mas o interior deve ser sempre revestido de bom tijolo refratário, e unido com boa argamassa da própria, para que quando candentes possam projetar sobre as caixas todo o calor que recebem demorando-o, e concentrando-o em muito maior quantidade que dá a chama do carvão de pedra [Minas de Buarcos], e se escapa pelos respiradouros, ou chaminé.

---

<sup>15</sup> José Bonifácio de Andrada e Silva (1763-1838) foi um naturalista, estadista e poeta brasileiro, conhecido como o "Patriarca da Independência" pelo papel desempenhado na Independência do Brasil. Descobriu o elemento químico *lítio*. Veio para Portugal em 1783 e estudou em Coimbra, tendo mais tarde ocupado a cátedra de Metalurgia, criada especialmente para ele. Regressou ao Brasil em 1819.

<sup>16</sup> Filho de pais brasileiros com fazenda na região de Minas Gerais, bacharel pela Universidade de Coimbra, obteve licença para fazer cozeduras de cerâmica na Real Fábrica de Louça, ao Rato, (1812-1817) sob o pretexto de conhecer o segredo do “pó de pedra”, matéria empregue pelas fábricas inglesas que faziam forte concorrência aos produtos nacionais. Veio a provar-se que esta pretensão era falsa tendo sido demitido do cargo de administrador que então ocupava.

*Mas para a superfície interna do Forno possa fazer este grande benefício, é preciso que seja consistente, lisa e branca, e não de barro grosso, negro e fusível, como é a dos Fornos da Fábrica cujas dimensões e construção, são defeituosíssimas, e merecem pronto remédio. E na análise às matérias que servem para arder, continua: O combustível de que ali se usa é mato, ordinariamente mau, e às vezes verde, e molhado, que para pouco presta; quando o combustível deve dar muita chama, e pouco fumo. É lástima que tendo nós tão bom carvão de pedra em Buarcos para este fim, que pode estar à disposição da Direcção da Real Fábrica das Sedas, ainda se continue com o método caro, e defeituosíssimo de usar de mato, que para pouco, ou nada serve, e que não tenham construído um forno à maneira Inglesa, ou Dinamarquesa, para cozer a faiança, ou carvão de pedra.*

Em 1822, Tomás Rodrigues Sobral<sup>17</sup> *Tem emendado defeitos que havia nos fornos de cozimento da louça, fazendo usar lenha em fratura grossa, fogo sempre certo e mais forte do que o mato miúdo que se achava em desuso* [L. 395, 21/01/1822: 84]. Nas notas de despesa da RFR, há referência em 1771 à lenha de Samora, Alcácer do Sal e de Alcântara e, em 1788, o tojo e pinho tinham proveniência de matos e pinhais da Vila de Alcochete e da Amora [AHMOPTC, JC8, Doc. 07/10/1788: 1]. Em 1821 os molhos de pinho e tojo provinham de Setúbal (Coutada do Pinheiro) [ANTT, L. 426, 1821: 62] e em 1828 eram adquiridos às Companhias do Tojo dos Portos da Boa-Vista, Esperança e Bica do Sapato [AHMOPTC, MR3, L. 404: 79].

Eram reais os sérios riscos de incêndio com o armazenamento da lenha e tojo no interior das oficinas. Esta situação levou quase sempre à compra apenas da quantidade necessária para o uso imediato, mas ficavam dependentes das Companhias que os forneciam: *Que das demoras em carregar pode resultar o chegarem os combustíveis à Fábrica quando o fogo do forno estiver apagado, e então perde-se a fornada, não há quem pague este prejuízo* [AHMOPTC, JC7, Doc. 25/08/1828: 2]. O carvão de pedra, que era proveniente de Londres, passou a ser integrado como combustível porque diminuía riscos de incêndio e permitia o seu armazenamento.

Como refere também Andrada e Silva, elucidando-nos sobre esta fase final do processo de produção da louça: *Este cozimento ordinariamente se faz por duas vezes: a 1ª para biscoutar as peças, isto é pô-las em estado de receber o vidro; a 2ª para cozê-las devidamente, e o mesmo vidro. O fim do cozimento é expelir a humidade e aglutinar as partículas, sem contudo*

<sup>17</sup> Deputado das Cortes, foi Lente do Laboratório de Química da Universidade de Coimbra onde, em 1808, foi responsável pelo fabrico de pólvora para o combate às invasões francesas. Em 1821 foi nomeado Diretor da Real Fábrica de Louça, ao Rato.

*vitriificar a pasta; porque então se tornaria a Louça quebradiça, e pouco suscetível das alternativas do frio, e do quente* [AHMOPTC, JC 10, Doc. 13/02/1813: 1- 8].

Estando certo que o objetivo principal de um enformamento era o de *encher o forno, e de lhe meter a mais louça, que lhe é possível, para tirar melhor partido da lenha, que gastam* [Ferreira da Silva: 85], é curioso que não existam descrições que incluam o azulejo, sabendo que terá sido fabricado em grande quantidade, como demonstram as existências atuais. Mas o cozimento na vertical, como até hoje é suposto, levanta a hipótese do enformamento ser feito em harmónica com os azulejos, eventualmente, separados por pequenos prismas ou cilindros cerâmicos (Fig. 2.15a). No entanto esta técnica resulta num grande desperdício de espaço, ao contrário da sobreposição dos azulejos hispano-mouriscos, separados entre si por trempes, mas que deixavam marcas da sua utilização no vidrado. Todavia, Piccolpasso [Piccolpasso: 71] quando refere o enformamento em cunha sobre telhas ou tijolos, fez-nos levantar a hipótese que consideramos a mais provável para a arrumação dos azulejos vidrados no interior do forno. A inclinação dada pela telha, ou outro material de enforma, ao assentar um dos lados do tardez do azulejo (em cunha) permitirá os escorridos apresentados na figura 2.11 a) e combina com a marca de colagem do azulejo na figura 2.11 c) (Fig. 2.15b).



Figura 2.15: Simulação da arrumação de azulejos: a) na vertical; b) em cunha [Imagens: L. Esteves].

## 2.4. Vidrado e vidragem

Piccolpasso descreve a preparação do vidrado em dois passos de que o primeiro é a preparação do marzacotto (*massico* ou *massicote* em português) [Fernandes, 2008] - mistura de areia fina com cinzas vegetais (fonte de óxido de potássio) na proporção de cerca de 3:1 em peso, que é depois calcinada e moída. O segundo passo consiste na mistura de estanho e chumbo (e eventualmente mais areia) e preparação de uma calcina. O vidrado obtém-se da mistura destes dois componentes que são posteriormente moídos conjuntamente em meio húmido [Piccolpasso, op. cit. Libri II & III, pontos 62-64; 72-76; 182-183].

Para vidrarem as suas peças os oleiros *se servem da mina do chumbo; e a isto é que se chama pedra de chumbo no comércio, e os oleiros chamam verniz; ou se servem do zarcão, ou chumbo vermelho, que impropriamente chamam mina de chumbo; que é uma cal de chumbo com uma cor vermelha bem viva (...)* também se servem ainda do litargírio, isto é, do chumbo calcinado, que perdeu uma parte do seu phlogístico pela ação do fogo, e que está em um estado de vitrificação imperfeita [Ferreira da Silva: 91-92]. Algumas oficinas compravam o chumbo em barra reduzindo-o, seguidamente, a óxido. O chumbo e o estanho, utilizados na preparação do vidrado estanífero, foram sempre adquiridos a Londres. Aliás, pela generalidade da documentação da RFR, conclui-se que as aquisições de matérias-primas para o vidrado e cores eram feitas ao estrangeiro. De Londres a Fábrica adquiria, chumbo em barra; estanho em barrinhas *do melhor e mais fino, bem claro, e rijo, e que finalmente se quebre nas mãos [blocktin]* [ANTT, L. 502, 25/02/1772: 49], esmalte azul *próprio para as Fábricas de Louça* [ANTT, L. 459, 1771: 48], Pedra-ume, carvão de pedra, caparrosa (sulfatos), chumbo de *capote* (chumbo em pasta enrolada), cristal tártaro, arame de latão, cobre e ferro em barra e manufaturado, garrafas de vidro preto, antimónio purificado e sal amoníaco; da Alemanha, *safra*<sup>18</sup>; de Turim, o manganês; ferramentas do forno; peneira de palha e pincéis; de Amesterdão vinha também safra *da mais subida cor e bondade, e da mais fina qualidade* [L. 502, 1973], esmalte azul, ruiva (planta que dá um pó amarelo, que era tratado com ácido sulfúrico ou pedra-ume para eliminar a matéria orgânica ficando um depósito de carvão em que se encontrava a matéria corante (talvez tenha sido usada no tingimento das sedas), o esmaltilho (*e não de esmalte*) *do mais fino, mais subido e puro que se puder achar e comprar* [ANTT, L. 502, 30/03/1773: 82], água forte, ferro e cobre; de Nápoles, o *jaldelino de Nápoles*; e, por fim, de Génova provinham o manganês, o verdete de Montpellier, *asafroa* (açafraão) de Levante [L. 502, 1771], cobalto de Génova e *Zafra ou seja Cobole, do Piemonte que é para a têmpera do vidro da Louça* [ANTT, L. 446, 09/08/1774: 21]. Safra, safre, zafre ou zafra são a mesma designação para o óxido de cobalto que provinha de locais diferentes, como a Alemanha, Amesterdão e Génova.

A preparação básica do vidrado consistia na mistura de cinco partes estanho com 20 partes de chumbo para calcinação. Após algumas horas com a fornalha em aquecimento, o chumbo era lançado e movido com uma espátula de ferro até converter-se em cinzas. Depois *lança o estanho, e se move do mesmo modo, até que este também se converta em cinzas. Aumenta-se o fogo até que as cinzas estejam abrazadas* [Ferreira da Silva: 94]. O fogo é diminuído e a

<sup>18</sup> Pó com um alto teor de óxido de cobalto.

mistura é mexida até ao arrefecimento. Estas cinzas eram depois misturadas com *igual porção de sal, e de areia (...) o sal só se junta para facilitar a fusão* e voltava tudo à calcinação.

Um dos maiores problemas na importação era o prejuízo por desperdício das matérias-primas que vinham no estado líquido ou em pó (ex. esmalte, safra), tal como descrito nas notas de encomenda: *recomendamos a Vossas mercês que para se não perder grande quantidade como tem sucedido, pelas aberturas que fazem as aduelas dos Barris, o mandem meter em um sacco forte, ou sacos, antes que o acomodem nos Barris* [ANTT, L. 459, 12/03/1796: 118].

A listagem de matérias-primas adquiridas a Londres era grande e a produção da RFR era dependente dos tempos desta exportação: *nos remeterão Vossas mercês 30 quintais de estanho de barrinhas em barris costumada debaixo da Marca R.F., e nesta expedição desejamos a maior brevidade pela grande carência em que ficamos deste género, por isso nós não podemos dispensar de lhe recomendar a maior brevidade possível* [ANTT, L. 502, 10/12/1771: 41]. Ou de Amesterdão *sendo incluída na 1ª fatura de 2 barris com esmalte, que em conformidade de nossas ordens tem comprado, e carregado em o Navio de Beurs Cappitam Simon Hansen, o qual esperamos chegue breve, e felizmente, visto estarem já as suas águas livres de gelo* [ANTT, L. 458, 28/02/1786: 1].

A adição de areia ao chumbo estava relacionada com a poupança nos gastos do chumbo devido ao seu preço elevado, servindo também para evitar escorrências. Como fundentes utilizavam-se *a soda d’Alicante, outros, a de Carthagena, outros, a do Funcho Marinho, outros, a de Verech; [sargaço] estes preferem a potassa, aqueles o sal de vidro, em fim alguns só usam do sal marinho* e, embora o *sal de vidro* e *sal marinho* não pudessem ser considerados como fundentes, eram importantes porque *os sais produzem no esmalte um efeito diferente, e muito útil, que é o desfazer o princípio crasso colorante. Sem este socorro o esmalte seria de um amarelo mais, ou menos escuro, mais, ou menos desagradável* [Xavier: 72]. As proporções eram tidas em conta já que o excesso de sais alcalinos, de sódio e potássio, podiam tornar os vidrados pouco cristalinos, amarelados e com craquelé.

Xavier refere que para a produção de um vidrado branco, bastavam *cem libras de calcinado composto por cal de chumbo, e pouco mais, ou menos de uma sétima parte de estanho fino para a louça comum, e de uma quarta parte para a louça fina, são bastantes para fundir cem libras de areia boa; assim a composição do esmalte só precisa para fundente da cal de chumbo* [Xavier: 72]. Mas a melhor composição base para o vidrado da louça fina que se queria de *um belo branco, que tiraria algum para azul* e o mais procurado na indústria cerâmica era formado por *vinte e cinco libras de estanho fino e cem libras de chumbo* [Xavier: 80].

Para a faiança fina na RFR, o vidrado era *composto por óxido de estanho (que só entra para o tornar opaco e encobrir a cor do enchacote, ou biscoito) de zarcão ou litargírio, sal de cozinha e*

areia mas propunha-se a alteração que *Chaptal diz que obtivera o melhor vidro empregando o carbonato de potassa extraído pela purificação do sarro de pipa, eu o experimentaria para o empregar com preferência ao sal de cozinha, como igualmente os outros vidros sem óxidos metálicos, que geralmente falando são prejudiciais* [AHMOPTC, JC 10, Doc. 13/02/1813: 1-8]. A areia usada no vidro provinha de Coína *que é composta de cinco partes de sílica, e de uma de alumina pura, ou Kaolim* [AHMOPTC, MR3, L. 399: 130-149].

Rebello Pedrosa [Rebello Pedrosa: 106] apresenta uma receita de vidro branco usada para o azulejo composta por: 44 p. de calcina (23 p. de óxido de estanho + 77 p. de óxido de chumbo) + 2 p. de mínio + 44 p. de areia siliciosa bem lavada + 8 p. de sal marinho + 2 p. de soda ou potassa.

O elevado teor de chumbo na produção de vidrados foi prática comum na Europa até meados do século XIX e a composição não variou muito ao longo dos séculos. No capítulo introdutório do livro de Piccolpasso, são apresentadas duas receitas para o vidro branco usado em 1760 semelhantes às apresentadas por Piccolpasso em 1548: 70 p de calcina (50 p. de chumbo + 14 p. de estanho) + 60 p. areia branca (sem ser da praia) + 12 p. sal branco; ou 100 p. chumbo + 25 p. de estanho + 60 p. areia da praia + 18 p. sal + 2 p. pedra branca do rio.

Um documento da RFR acerca dos procedimentos seguidos na produção de vidro mostra que os outros constituintes sofrem preparação prévia de calcinação *quem lotou areia com sal? Quem depois de calcinada a levou para a Casa do Pisão? Quem a pisou, e peneirou? Quem depois a lotou com o fundente? Quem deu o bordo de Areia em calda nos Vazos, que se encherão com este lote de Vidro? Quem depois de cheios carregou com eles para o forno para se calcinarem?* [AHMOPTC, JC10, 1813: 10].

A frita do vidro era feita por calcinação colocando o cadinho *debaixo do forno num buraco feito de areia, para ser calcinado, e reduzido em esmalte* [Xavier: 18]. Depois da cozedura a massa de vidro branco era retirada dos cadinhos de barro com uma picadeira e partida em grão miúdo com um martelo de ferro, para de seguida ser moída num moinho com água *o moinho se põem em movimento, lançando-se o branco pouco a pouco, até que tenha bastante; continuando-se o movimento do moinho, que deve ser muito vigoroso* (Fig. 2.16 a). Num moinho grande o movimento iniciava-se com cinco ou seis homens, reduzindo este número na ordem de uma pessoa por hora, ou por um ou *dois bois para trabalharem nos engenhos de moer o vidro* [ANTT, L. 412, 1785: 37] (Fig. 2.16 b). O trabalho terminava quando se obtinha um pó tão fino como farinha *e para conhecer-se a sua finura, toma-se uma pequena quantidade, (enquanto mói o moinho), pondo-se sobre a unha do polegar esquerdo, se esfrega com o polegar direito, não se percebendo aspereza alguma, é sinal de bem moído* [Xavier: 22]. Também esta operação obedecia a preceitos. Uma interrupção podia levar à presa da mó,

obrigando a retirar parte da matéria, para que voltasse ao seu funcionamento normal. O moinho surge, assim, como um instrumento de trabalho fundamental na preparação de vidrados e tintas numa oficina de cerâmica.

O moinho de vidro usado na RFR tinha *por cima do Poço uma roda horizontal de 10 palmos de diâmetro endentrada na circunferência com 120 dentes. Tem 3 pias no lado de 2 palmos e  $\frac{1}{2}$  de diâmetro com as suas pedras proporcionais, e um carrete perpendicular em cada uma com 9 fuizelos em que pegam os dentes da roda grande de modo a que enquanto ela dá uma volta movida por um boi serve de alavanca para mover as pedras de moer vidro. Tem 16 palmos de comprimento, 12 de um lado e 4 do outro. Do eixo perpendicular não tem almanjarra, e a roda grande está levantada um palmo acima da borda do poço* [AHMOPTC, MR3, 1825, L. 402: 24], e cuja descrição se aproxima ao apresentado na figura 2.16 b. Na listagem de produtos adquiridos pela Fábrica constam de Sintra, as pedras de moer o vidrado.

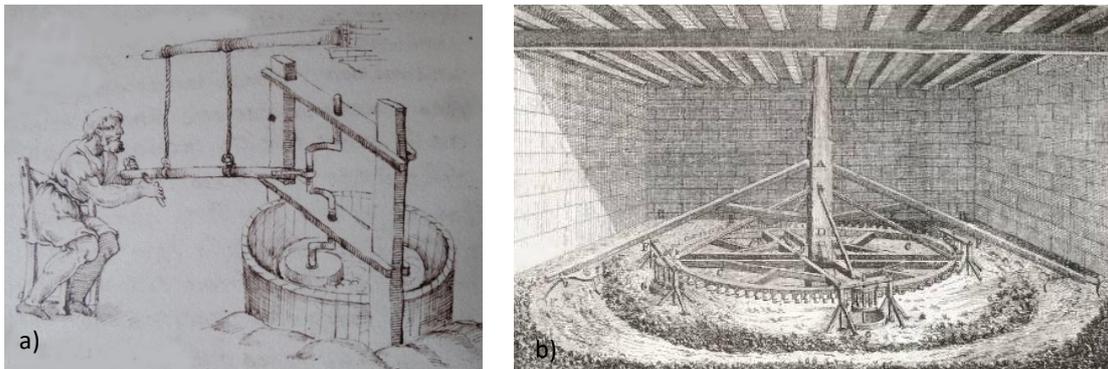


Figura 2.16: Moinhos que serviam para moer o vidrado: a) moinho de mão [Piccolpasso]; b) moinho movido a cavalos ou bois [Xavier: Est. IX].

A frita era depois misturada com água, formando uma suspensão tipo leite, para se proceder à vidragem das peças. A densidade do vidrado era feita pela maior ou menor adição de água, sendo a mais densa indicada para peças mais vermelhas. A avaliação da densidade era feita com a unha após vidragem que podia ser feita por mergulho, derrame ou com broxa.

As peças em chacota definidas por mais duras (menos porosas), recebiam previamente um leite de barro (lambuja ou engobe) aplicado com uma broxa ou por imersão (designado por *assento*), para que o vidrado aderisse bem [Xavier: 24]. Este procedimento era também usado para aclarar a superfície e poupar no vidrado estanífero. Alguns azulejos da produção coimbrã evidenciam uma coloração mais clara à superfície, que, nalguns casos, é evidente após a perda da camada de vidrado e que poderá ser justificada pela aplicação desta técnica. Assim sendo, esta poderá ser responsável pela menor resistência dalguns azulejos de Coimbra que

apresentam um padrão de degradação que lhes é característico, com ocorrência de um craquelé pronunciado e perda de vidrado em mosaico com uma camada de chacota aderente, que será referido posteriormente.

A qualidade das obras dependia dos componentes, preparação e aplicação do vidrado. Pretendia-se um vidrado de boa brancura, homogêneo e sem defeitos, mas era na cozedura que os parâmetros se revelavam. São mencionados alguns defeitos, como por exemplo, os enrolamentos do vidrado que podiam surgir pela presença das manchas negras provocadas pela queima das pirites na cozedura. Os fragmentos de mina de ferro eram outros dos defeitos encontrados na chacota [Xavier: 164].

Quando se tratava de peças que conviria aproveitar por terem sido pintadas por um artista, (talvez, externo), os oleiros reparavam estas imperfeições aplicando localmente mais vidrado, podendo ou não reconstruir a pintura, e as peças voltavam ao forno. Estas marcas são hoje encontradas em muitos azulejos, especialmente nos do século XVIII, talvez porque do ponto de vista estético era mais acertado o retoque por questão da homogeneidade da imagem, do que a pintura de um novo azulejo que poderia resultar bastante diferente do conjunto, pela complexidade decorativa dos painéis (Fig. 2.17). O terceiro recozimento decorrente da aplicação localizada de vidrado e pintura, foi também a opção encontrada para colmatar fendas.

A “escamação” é referida como defeito de fabricação do vidrado, provocada pela incompatibilidade com a chacota. É explicada na época pela dilatação do vidrado associada ao ar libertado pela chacota que ficava retido na sua alta viscosidade [Xavier: 81]. O termo “escamação” é o que hoje em dia definimos por enrolamento [Mimoso e Esteves, 2011] já que as descrições esclarecem que é *causada por um fumo gordo, que a louça cozida apanhou, ou pela falta de cuidado dos obreiros, que a tocaram com os dedos gordos, ou suados e*, continuando: *De semelhante casta de homens não se deve esperar, que hajam de ter cuidado, e limpeza necessária? É mais prudente acautelar as consequências dos seus descuidos* [Xavier: 82] Para evitar este defeito aconselhava-se aos *obreiros a esfregar somente as suas obras com a barbotina (...) ou a não esfregá-las inteiramente, para não desengordurar o barro* [Xavier: 80]. O enrolamento é de facto um dos defeitos mais encontrados nos azulejos e são muito frequentes os restauros subsequentes para o disfarçar.

Por fim, também são mencionados os pequenos pontos negros encontrados no vidrado associados às pequenas partículas de chumbo resultantes da pouca limpeza do esmalte.

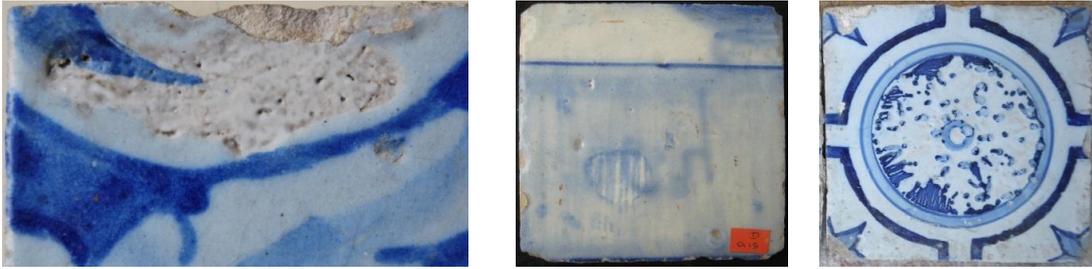


Figura 2.17: Retoques para disfarçar defeitos de fabricação no vidro em azulejos de diferentes séculos de produção: enrolamento (MNAz, séc. XVII-XVIII, ref<sup>a</sup>. A 159; séc. XVIII, ref<sup>a</sup>. A15 D; séc. XIX, padrão atribuível à Fábrica Roseira, s/identificação) [Imagens: L. Esteves].

## 2.5. Cores e decoração

A pintura sobre faiança é tratada por Piccolpasso numa época em que a majólica era considerada arte mas deixa de ser referida posteriormente, exceto como técnica de decoração da faiança utilitária. A informação apresentada por este autor é aplicável ao azulejo português, cuja técnica descende do desenvolvimento da majólica em Itália.

O modo de fabrico dos pincéis para a pintura é explicado por Piccolpasso [Piccolpasso: 87]. A cerda tinha de provir, ou da crina do burro, ou do pescoço e flancos da cabra desde que os pelos fossem brilhantes, lineares e suaves. Para verificar a qualidade, a cerda era molhada e dobrada com o dedo num só movimento. Eram rejeitadas as que permanecessem dobradas e as de melhor qualidade eram as que recuperavam rapidamente a linearidade. Algumas oficinas misturavam também pelo de rato. Depois de escolhida a cerda, os pelos eram ligados com um fio encerado a um cabo de madeira e a ligação podia ser protegida da água por aplicação de uma camada de cera. As pontas eram cortadas, deixando uns pincéis mais finos ou mais grossos, de acordo com as necessidades (Fig. 2.18).

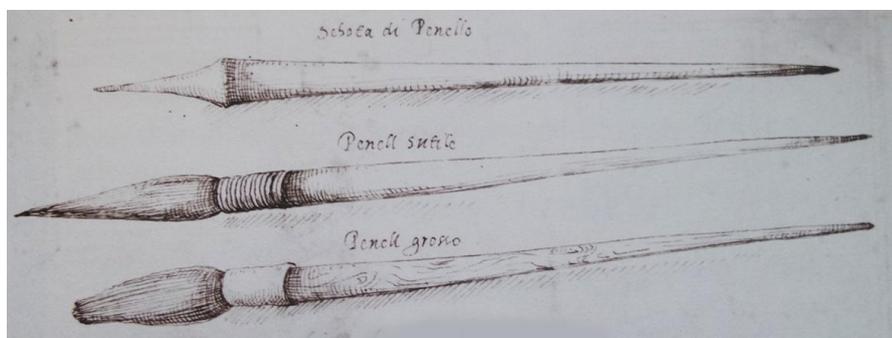


Figura 2.18: Três tipos de pincéis usados na pintura cerâmica, desenhados por Piccolpasso.

O autor também explica processos envolvidos na fase da decoração. A peça, uma vez pintada, recebia uma fina camada de vidrado transparente designado por *coperta*, que tornava a superfície mais brilhante e as cores mais luminosas. A grande dificuldade desta técnica consistia na aplicação de um vidrado transparente sobre um vidrado branco ainda cru, sem levar ao seu destacamento por empolamento, especialmente quando aplicado por imersão. Piccolpasso [Piccolpasso: 90] sugere como procedimento mais seguro a aspensão com uma brocha, nas peças já pintadas e secas (mas ainda em cru).

A decoração era pintada sobre a superfície de vidrado em pó cru. As cores usadas em cru podem ser diferentes das obtidas após a cozedura como é o caso do azul de cobalto que, quando usado na forma de óxido, é um pó cinzento-escuro. No entanto é provável que no azulejo português o cobalto fosse aplicado como um esmalte azul [Mimoso, 2015]. Em alguns azuis-escuros este uso parece ser mais evidente pela volumetria dada à superfície pela cor e, nos tons claros, o seu uso é particularmente reconhecível na pintura de alguns painéis da produção de Coimbra do século XVIII, onde a cor surge opaca e com espessura sobre uma camada muito fina de vidrado branco. Piccolpasso também refere a adição de branco às cores muito densas.

Nos painéis figurativos pintados a azul sobre a faiança branca, as diferentes tonalidades podiam ser dadas pela maior ou menor quantidade de água adicionada. O pintor teria de pressupor quais seriam os tons finais para obter a harmonia do conjunto, em claros, escuros e meios-tons, sendo a luz materializada cromaticamente pelo branco estanífero. Como o vidrado é um pó consolidado, o pigmento (aplicado como uma suspensão) é fixado por absorção da água da tinta a cada passagem do pincel ficando claramente marcada cada pincelada, mesmo as erradas. Por tudo isto, era essencial um pintor com experiência e aptidão para se obter bons resultados.

Tal como surge referenciado nas memórias da RFR, a pintura de painéis era geralmente executada por pintores com conhecimentos de desenho. Na carta já referida, escrita a D. Pedro IV por Diogo Augusto de Castro Constancio e Joze Raymundo Antonio de Saã, a 4 de Fevereiro de 1830, é mencionada a distinção da pintura de azulejo em *duas qualidades, um a que se chama ordinário, e outro de brutesco (...) as instruções de que depende a pintura do brutesco: primeiramente é necessário o estudo do desenho, em todas as suas regras, e preceitos: segundo a noção da historia Sagrada e profana, fábulas, história natural tanto do mundo vegetal como animal dos três hemisférios para com verdadeiros conhecimentos satisfazer a delineação dos diferentes caprichos particulares dos Emblemas, que ditam, ou mesmo reformando-os com o acrescentamento ou diminuições, para constituindo de partes agradáveis conforme o gosto de quem as dita, ou nos casos de nada disto acontecer, sempre é*

*infalível a tradução de desenho para maior ponto no limite do quadro, que deve ocupar, e o ponto de vista que deve ter, segundo se lhes destina, o apresentamento dos quadros: estas são as mãos de obra, e inteligência, que depende a pintura de brutesco, ainda que em azulejos estes só igualam aos outros na parte do material, mas com muita diferença nas Artes concorrentes [manuscrito]. Mas as fábricas tinham dificuldade em conseguir bons pintores, como ficou registado mais tarde: A Real Fabrica só tem pintores rotineiros, que nunca aprenderam desenhos de figura, nem de Paisagem, e por isso não sabem ornar de vinhetas engraçadas, nem de boas pinturas as louças finas, razão porque não temos igualado os estrangeiros. A mesma manufatura do azulejo, que novamente tornou a reviver, terá muito maior consumo, assim que as paisagens de seu adorno forem desenhadas com arte [L. 406, of. 17/03/1834: 38].*

Piccolpasso dá, no seu Libro II [op. cit.], receitas para a produção das cores utilizadas na majólica italiana por considerá-las importantes. Refere que os pintores alteravam as receitas de acordo com as suas necessidades, não havendo, por isso, regras fixas para as misturas. Por esta razão e por só terem sido encontradas algumas receitas para a produção de cores em fontes estrangeiras, optou-se por as não mencionar, embora possam ter sido também aplicadas em Portugal.

Numa síntese recente sobre o uso do azul de cobalto, J. M. Mimoso mostrou que o azul utilizado em Portugal desde, pelo menos, o séc. XVI até à segunda metade do séc. XVIII era proveniente da Saxónia e da Boémia e explicou a tecnologia de preparação do esmalte azul utilizado na pintura dos azulejos [Mimoso, 2015]. O *Tratado del secreto de pintar á fuego las Vidrieras de colores de esta Sta. Igl. primada de Toledo*, de 1718, faz referência à excelente qualidade do azul zafre proveniente de Inglaterra e também usado na cerâmica [Martínez: 232].

O princípio da preparação das cores é o referido na *Arte Da Louça Vidrada* para a cor azul: *Toma-se o melhor safre, ou azul de esmalte;<sup>19</sup> e se põe num cadinho coberto de telha, que resista ao fogo, o qual será posto debaixo do forno, para ser calcinado: estando frio o fogo, se tira para fora, ajuntando-se outro tanto de esmalte, moa-se tudo junto, até que a mesma mistura seja tão fina, como o branco, que se guardará para o uso* [Xavier: 31]. A cor azul era a mais usada *porque esta cor perfeitamente resiste ao fogo, e tem muito boa saída.*

Acerca da preparação dos pigmentos, Piccolpasso [op. cit.] recomenda calcinações repetidas para algumas cores, pois quanto mais misturadas e moídas forem, mais estável e fusível a

---

<sup>19</sup> “Esmalte” neste caso quer dizer “vidro”.

mistura se tornará. Por fim, o pó obtido após calcinação e moagem era misturado com água ou urina para a pintura (Fig. 2.19).

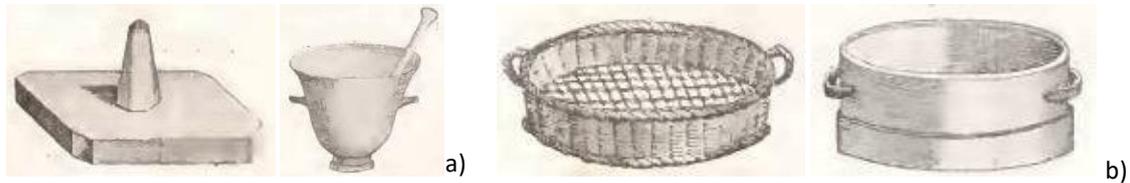


Figura 2.19: Alguns dos utensílios usados na preparação das cores: a) Placa de mármore com moleta e almofariz que servem para moer os pigmentos; b) Crivo e peneira para as matérias que compõem as cores [Xavier: Est. X].

Um azul, mais arroxeadado, tinha na sua composição potassa, areia branca, vidro branco, safre e manganês, sendo o safre a matéria-prima predominante. Encontraram-se mais receitas para o azul, em que se adicionavam outras matérias-primas: pedra negra, cobre queimado ou oxidado, cinzas de chumbo (chumbo calcinado, também designado por litargírio ou zarcão [Ferreira da Silva: 92], tártaro calcinado, calhau em pó, sal comum e, em muitos, o vidro entra na composição, o que quer dizer que o pigmento era aplicado sobre a forma de esmalte. Para o amarelo, surge o barro de Nápoles bem moído [Xavier: 22]. Uma outra receita é composta por mínio ou chumbo vermelho, cinzas de chumbo, areia branca, ocre vermelho (ocre amarelo calcinado) e, após a calcinação da mistura, eram adicionados o antimónio e o vidro. A pedra-ume (sulfato de alumina e potássio), o sal tártaro, resultante da combustão das borras de vinho (sub-carbonato de potássio), a limalha ou ferrugem de ferro (açafreão de marte), o pó de ladrilhos encarnados e o sal comum moído (fundente), eram outras das matérias-primas que podiam ser empregues. Acerca do amarelo de antimónio e o antimoniato de chumbo Piccolpasso previne para um especial cuidado na preparação da cor que por serem muito refratários podem formar bolhas. A combinação com óxido de chumbo ou sal torna a cor mais fusível, mas uma quantidade maior destes constituintes fará desvanecer a cor.

O verde podia ser, simplesmente, obtido pela mistura do amarelo com o azul, variando-se o teor do pigmento amarelo para obter as diferentes tonalidades. Para além do cobre, podia-se misturar ainda ardósia, limalha de latão, vidro de garrafas, sargaço, zarcão, vidro, e outras substâncias. O verde-esmeralda, transparente, era obtido por oxidação do cobre. A utilização do cobre nos verdes também requeria cuidados especiais [Piccolpasso]. É uma cor que facilmente penetra no vidro difundindo-se e tornando difícil o seu controlo. Uma pequena variação na quantidade depositada do pigmento sobre o vidro podia alterar o tom. Por isso, Piccolpasso aconselhava a prévia calcinação.

A cor vinosa, ou púrpura, podia ser obtida pela mistura do manganês ao vidro branco. Com estas duas matérias-primas sempre presentes, podiam ainda ser acrescentados: litargírio, calhau em pó, óxido de cobre e limalha pura de ferro.

A cor negra era obtida juntando azul denso com vinoso de manganês. Uma das receitas acrescentava pedras pretas e escamas de ferro. Mas também podem surgir recomendadas: cinzas de chumbo, cinzas de cobre, cal, limalhas de ferro, zarcão, litargírio e tártaro vermelho.

O vermelho não era possível com os óxidos utilizados até ao séc. XIX, mas uma tonalidade mais ferruginosa podia ser obtido pela dupla ou tripla calcinação do “mais belo ocre amarelo” [Xavier:32]. Mas Piccolpasso encontrou um belo vermelho nas oficinas de Vergiliotto em Faença, feito da mistura de bolo de Arménia<sup>20</sup> com vinagre vermelho, pintado sobre amarelo claro e cozido em caixas de enforna sem orifícios para a cor não desvanecer com o fogo [Piccolpasso: 89].

O crómio (verdes), vanádio (vermelhos) e níquel (azuis) não são referenciados por Piccolpasso porque não eram conhecidos ou individualizados naquele tempo.

Como já foi referido, muitas das matérias-primas eram adquiridas pela RFR no estrangeiro, o que não é facilmente compreensível, já que algumas podiam ser exploradas em território nacional. Por exemplo, o manganês provinha de Turim, mas só está registada uma encomenda em 1769 para o manganês de Coimbra, o que demonstra falta de interesse pelo material desta origem: *Serve esta de recomendarmos a Vossa Mercê a remessa de um barril de Morado, que é uma pedra que faz tinta roxa, e se acha no Mondego junto dessa cidade* [ANTT, L. 444, 11 /04/1769: 125]. Algumas hipóteses poderão ser levantadas, mas é provável que saísse economicamente mais interessante a aquisição de um produto de qualidade constante. No caso das muitas oficinas de pequena dimensão e com menores recursos financeiros, a aquisição das matérias-primas poderá ter privilegiado a eventual oferta nacional e esse é também um fator que pode contribuir para distinguir as diferentes zonas de produção.

As matérias-primas que provinham de Londres, Alemanha, Turim, Amesterdão e Génova, eram transportadas em navios, que por vezes sofriam atrasos, saques e perda de materiais por mau acondicionamento. As fragatas e carroças eram os meios de transporte nacionais dos barros, lenha e tojo e sobre os quais recaíram muitas queixas, pelo atraso e perda de material pelo caminho. Em ambos os casos era perceptível o problema dos transportes.

A qualidade das matérias-primas dependia da escolha e preparação por profissionais experientes, o que nem sempre acontecia em Portugal. Porém, as notas de encomenda para o estrangeiro incluíam sempre um agradecimento pela qualidade das matérias-primas que

---

<sup>20</sup> Argila da região da Arménia com óxido de ferro na sua composição e de cor avermelhada.

chegavam ao Reino, o que sugere que tenha realmente sido esta a principal razão para a importação, em detrimento do que poderia ser adquirido ou produzido em Portugal.

Na preparação dos componentes a partir das matérias-primas era importante recorrer a conhecimentos de química, como foi frequentemente destacado, na documentação da RFR: *A química diz (...) que os compostos do ácido carbónico, a cobre não se reduzem ao estado metálico pela simples aplicação do calor; mas necessitam para se reduzirem da mistura de substâncias inflamáveis, logo misturando uma substância inflamável como a terebintina ao verdete (deutocarbonato de cobre) há-de se metalizar, ou reduzir a cobre, que é o que queria, e pretendia para fazer a louça fingindo cobre como a que vem de Inglaterra* [AHMOPTC, JC9, 1817].

Sobre a utilização de matérias-primas locais para a produção de tintas é interessante citar documentos constantes do trabalho de J. Pereira de Sampaio, *A Faiança da Real Fábrica do Juncal* [Pereira de Sampaio, 2000]. Um documento de 1802 refere os materiais utilizados como “barro, areia, chumbo, estanho, safra, esmalte, gesso, antimónio e lenha” [op. cit. pp. 32] e em 1814 mencionava-se “tinta roxa ou morado, tinta verde e amarela” [ibid]. Em 1824, no inventário subsequente ao falecimento do proprietário, são arroladas “tintas azuis, verdes e roxas” [op. cit. pp. 33], o que sugere tratar-se de materiais adquiridos. Por esta época, a fábrica era dada como decadente e é curioso notar que nos mapas de 1837 a 1841 é referida não tinta, mas “pedra para tinta roxa” e ainda “safra e esmalte para tinta azul e borraça de cobre para tinta verde” [ibid], sugerindo que as tintas roxa e verde já seriam preparadas na fábrica, no primeiro caso talvez até com minério de manganês local.

Foi referido anteriormente que as grandes composições requeriam o trabalho de um pintor profissional. Esta questão não se colocava para a pintura de azulejos de padrão já que o desenho e cores eram repetitivos, podendo ser feito por aprendizes. O mestre pintor não fazia parte da equipa de trabalhadores das oficinas e era contratado especificamente para a pintura de peças historiadas ou de desenho mais complexo podendo levar dias até terminar a obra [Piccolpasso].

Francisco Pacheco [Pacheco, 1649], sobre arte da pintura, divide os pintores em três categorias: 1º. Os que *contrafazem* os bons ou maus originais, sejam esboços, desenhos ou pinturas (Fig. 2.20); 2º. Os que valem-se destes documentos e no fim juntam partes de várias gravuras num só desenho (ex: cabeças, panejamentos, braços, pernas, mãos, edifícios, paisagens, etc.) para uma composição mais forte. No MNAz, por exemplo, encontra-se exposto um painel do século XVII que é o resultado da junção de seis gravuras (Painel com emblemas morais, Inv. Nº. 4191); 3º. Onde se enquadram os mestres que produziam composições e

pinturas ao seu gosto. A este último grupo competia a elaboração de desenhos e ampliações para cartão, com o tamanho que a obra deveria ter na parede [Pacheco: 333].



Figura 2.20: Dois casos de uma má composição a partir de gravuras: a) o focinho do javali tem o formato de um bico de pato; b) as duas mãos são da direita e as perspetivas também estão erradas (Prédio anexo à Igreja de S. José dos Carpinteiros, Lisboa) [Imagens: L. Esteves].

Por vezes, num mesmo painel é possível reconhecer a intervenção de mais do que um pintor. As cenas de fundo e, por vezes, o emoldramento eram concebidos por pintores de menor qualidade do que o que executava a figuração principal.

A grande maioria das representações em painéis de azulejo baseou-se em gravuras antigas estrangeiras. O desenho era ampliado para papel através de quadrícula e o método mais utilizado de transferência dos contornos era com pó de carvão através do picotado (estresido) [Cantelli: 136-137]. Esta foi a técnica aplicada durante séculos em Itália. No entanto, por observação de diferentes produções é possível adiantar três métodos de transferência: a) o contorno é transferido por estresido (Fig. 2.21 c) [Pacheco: 54]; b) o esboço é feito livremente a pincel, num azul muito aguçado, que evidencia as alterações no desenho, muito comum na produção do séc. XVII mas também encontrado no século XVIII (Fig. 2.21 a); c) o contorno é realizado com lápis ficando em depressão essa passagem e muito raramente terá sido aplicada (Fig. 2.21 b).

O contorno evidenciado no vidro branco pela deposição do carvão deve ser marcado pela passagem do pincel antes de se proceder à pintura. Levanta-se como hipóteses o uso de uma tonalidade clara da cor a usar ou com zarcão. A forte cor laranja deste óxido de chumbo permite a liberdade de pinceladas sem perder as linhas orientadoras do desenho e sem interferir nas cores, porque ficará transparente depois de cozido. É possível que tenha sido este o método mais usado no século XVIII. Também poder-se-ia proceder ao contorno com a

cor na tonalidade escura e neste caso nota-se o arrastamento da linha à passagem do pincel nos tons médios ou claros.



Figura 2.21: a) o esboço foi feito livremente a pincel perceptível nos traços azuis mais claros que mostram por exemplo a mudança de posição do bastão, do panejamento ou no desenho do rosto na figura que representa o diabo (Igreja de Santa Marta, Évora); b) alguns contornos (a estilete?) ficam evidenciados no vidrado (MNAz, Jesus entre os doutores, Inv. Nº 1760); c) a textura do papel ficou marcada por pressão no vidrado e foi acentuada pela cor. Neste caso o papel foi encostado ao vidrado pulverulento pela face errada (MNAz, s/Inv, Coimbra) [Imagens: L. Esteves].

A pintura no azulejo é definida pela variação de diferentes tonalidades de uma cor que simulam a volumetria da representação. Mas o efeito da pintura não provém só do claro e escuro, mas também da natureza das cores e por isso, a preocupação na qualidade das matérias-primas, como anteriormente referido.

Na decoração era necessária uma especial atenção à passagem do pincel de um pigmento para outro, para não sujar as cores, especialmente na pintura polícroma. Os pincéis deviam estar destinados para uma só cor ou então serem bem lavados [Piccolpasso: 88]. A exceção era para o verde em que o pincel sujo de amarelo poderia conferir uma boa cor, mas o inverso já não é possível. No entanto, e de acordo com o gosto do pintor, podia ser usada a técnica da justaposição de cores.

A pintura a pincel é a que geralmente caracteriza a decoração do azulejo histórico, mas também são encontradas outras técnicas decorativas. Por exemplo, o esponjado é muito usado para a vegetação e arvoredos (Fig. 2.22 a); o esgrafitado para a acentuação de pontos de luz ou para definição de desenhos quando a mancha é já muito escura (Fig. 2.22 b); pulverização de tintas a sopro com uma caninha para diferenciar texturas (Fig. 2.22 c).



Figura 2.22: Algumas técnicas decorativas usadas na pintura: a) folhagem a esponjado (Igreja da N.ª. Sr.ª. da Conceição, Peniche); b) esgrafitado (MNAz, Apocalipse - Mulher da Babilónia); c) pulverização a sopro (MNAz, Cortejo de Neptuno e Anfitrite, Inv. N.º. 141) [Imagens: L. Esteves].

Depois da pintura, o tardoaz recebia uma marcação alfanumérica correspondente à posição do azulejo no painel e, também, um código que individualizaria os diferentes painéis [Nobre Pais et al., 2015b]. Os azulejos eram amontoados à medida que o tardoaz era marcado, possivelmente para facilitar o transporte para o forno e deste procedimento resultam alguns defeitos encontrados na decoração: imagens “fantasma”; dedadas; e contornos esfumados. No primeiro caso, é possível identificar a marcação alfanumérica do azulejo que o encimou ou, quando os azulejos são amontoados com as faces vidradas juntas, a transferência de desenho (Fig. 2.23). Esta diferença de metodologia poderá ser mais um elemento a considerar na separação de conjuntos da mesma época de produção. As marcas de dedos e os esfumados parecem estabelecer maior relação com a fase do manuseamento na arrumação do interior do forno feita pelos forneiros, do que com a do empilhamento. O manuseamento com mãos sujas de pigmento refletem uma fase de produção menos cuidada.

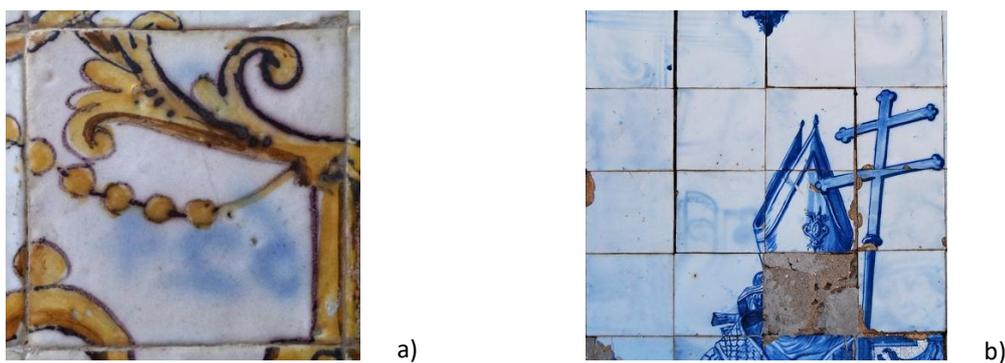


Figura 2.23: Vidrados com marcas “fantasma” dos azulejos que foram colocados por cima: a) código em negativo do tardoaz do azulejo “d24” (Igreja de S. Domingos, Montemor-o-Novo); b) transferência da pintura (Convento da Graça, Lisboa) [Imagens: L. Esteves].

A pincelada do pintor, a forma como trabalha a figuração e a composição e mesmo os pequenos defeitos impressos no vidrado poderão também contribuir nas autorias ou atribuição de conjuntos a centros de produção.

Após decoração os azulejos eram submetidos à segunda cozedura para vitrificação da superfície decorada, ficando assim prontos para a sua integração arquitetónica.

Como se verá as técnicas de produção irão influenciar física e mineralogicamente os azulejos e, pelo menos parcialmente, ditar a sua maior ou menor resistência enquanto património integrado aos agentes de degradação.



# Capítulo 3

## Técnicas de caracterização e equipamentos

---

### 3.1. Observação por microscopia ótica (MO)

A microscopia ótica foi utilizada no exame morfológico e na documentação de danos. Os equipamentos utilizados foram: microscópio ótico Zeiss Axioplan MC100 com polarização da luz; lupa binocular Meiji EMZ-TR com aquisição digital por câmara Bresser; e lupa binocular Leica M80 com aquisição digital e processamento de imagens (Fig. 3.1 - 3.3).

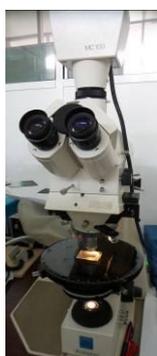


Figura 3.1: Microscópio ótico Zeiss Axioplan MC100 (LNEC) [Imagem: L. Esteves].

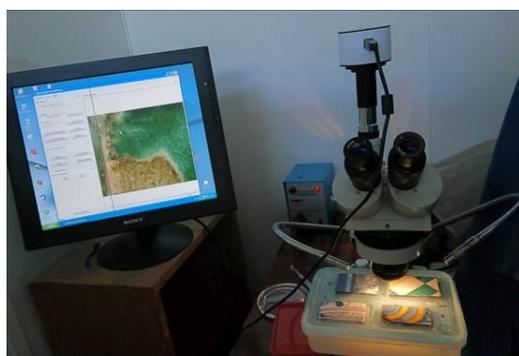


Figura 3.2: Análise de provete durante um ensaio de envelhecimento com lupa binocular Meiji EMZ-TR e câmara Bresser (LNEC) [Imagem: L. Esteves].



Figura 3.3: Lupa binocular Leica M80 com câmara incorporada (MNAz) [Imagem: L. Esteves].

#### Preparação de superfícies polidas

Foram preparadas seções polidas de todos os azulejos, antes e após os ensaios de envelhecimento acelerado.

A preparação das superfícies polidas seguiu o procedimento interno do LNEC, Proc. 0205/11/17684 [Nunes, 2011].

No corte dos azulejos foi empregue uma máquina de disco diamantado Petrotrim da Buehler sendo as amostras obtidas consolidadas com resina epóxida Specifix 40 Kit Resin da Struers, em molde de silicone. A impregnação da resina foi feita em vácuo à pressão de cerca de 20 mbar e à temperatura ambiente, durante cerca de 1 hora.

Na preparação de seções polidas utilizaram-se lâminas de vidro para microscópio, com 27 x 46 x 1,5 mm. Despeliu-se uma das faces com abrasivo de carboneto de silício de 9  $\mu$ m da

Logitech; seguidamente as amostras foram coladas sobre as lâminas utilizando cola de dois componentes UHU Plus (Fig. 3.4) e posteriormente cortadas por meio de um equipamento Petro-Thin da Buehler. Os vidros foram acoplados ao equipamento por vácuo e as amostras seccionadas paralelamente à superfície do vidro sendo desbastadas na mó do mesmo equipamento para melhoria do acabamento com vista aos polimentos seguintes (Fig. 3.5).

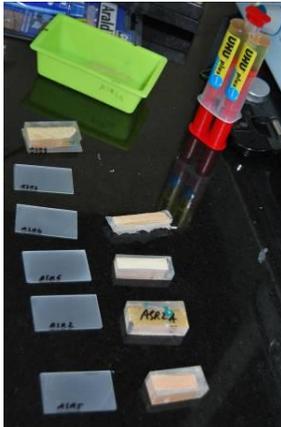


Figura 3.4: Colagem das amostras em lâminas de vidro previamente despolidas [Imagem: L. Esteves].



Figura 3.5: Corte e desbaste das amostras no equipamento Petro-Thin (LNEC) [Imagem: L. Esteves].

O objetivo da preparação foi a obtenção de superfícies paralelas à platina dos instrumentos óticos e polidas para melhor visualização e aquisição de imagens.

O polimento iniciou-se pelo desbaste manual com água e pó abrasivo de carboneto de silício de 9  $\mu\text{m}$  da Logitech, sobre uma placa de vidro e com o auxílio de um porta-amostras metálico (Fig. 3.6). O polimento destinava-se a uniformizar a superfície e foi prolongado até se obter o resultado pretendido. O controlo foi feito pela observação das superfícies no microscópio ótico Zeiss.

Na transição entre polimentos, as superfícies foram lavadas e limpas numa tina de ultrassons Brason 1200.

Os polimentos mais finos foram efetuados manualmente com os equipamentos mecânicos DAP-V Struers e LaboPol-35 Struers, ambos a 320 rpm. Usaram-se panos Buehler pulverizados com suspensões de pó de diamante de 6  $\mu\text{m}$  e 3  $\mu\text{m}$  em óleo fornecidas pela Buehler Metadi, durando cada ciclo de polimento cerca de 12 minutos (Fig. 3.7).



Figura 3.6: Desbaste manual com movimentos em “8” em pó abrasivo de 9  $\mu\text{m}$ , com a lâmina fixa num porta-amstras [Imagem: L. Esteves].



Figura 3.7: Polimento manual com panos e pulverizadores de pó de diamante no equipamento mecânico DAP-V, Struers (LNEC) [Imagem: L. Esteves].

Nos casos em que a heterogeneidade das superfícies dificultou a análise no MEV-EDS foi seguido um outro procedimento para polimento fino. Iniciou-se com a impregnação das superfícies com resina epóxida de dois componentes da Logitech, na proporção de 3p. (resina) : 1p. (endurecedor). Sobre a superfície com a resina colocou-se uma folha de papel de acetato e o conjunto foi posicionado numa prensa de prato quente durante 24 horas. Depois da polimerização e após remoção do papel, o conjunto foi submetido a novo corte com equipamento da Logitech IsoMet 4000 (Fig. 3.8) e submetido à secagem em estufa a 40 °C. O primeiro polimento foi feito após nova impregnação e polimerização, com uma suspensão em etileno glicol de pó abrasivo de óxido de alumínio calcinado, de 9  $\mu\text{m}$ , num prato de aço em equipamento Logitech PM5 a 70 rpm (Fig. 3.9). Para os polimentos finos de 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  e ¼  $\mu\text{m}$ , utilizou-se o equipamento mecânico LaboPol-35 da Struers (Fig. 3.10).



Figura 3.8: Corte fino em equipamento Logitech IsoMet 4000 (LNEC) [Imagem: L. Esteves].



Figura 3.9: Primeiro polimento em equipamento Logitech PM5 (LNEC) [Imagem: L. Esteves].



Figura 3.10: Polimentos mecânicos no equipamento LaboPol-35, Struers (LNEC) [Imagem: L. Esteves].

### 3.2. Observação e análise por microscopia eletrónica de varrimento com microanálise (SEM/EDS).

A microscopia eletrónica de varrimento foi empregue nos diferentes eixos de estudo deste trabalho:

a) Ensaio de envelhecimento salino

Observação e aquisição de imagens por SEM a partir das superfícies polidas das frações de caracterização. Pretendeu-se fazer um levantamento de fragilidades pré-existentes nos azulejos antes do ensaio de envelhecimento para as tentar relacionar com os resultados dos ensaios de envelhecimento.

b) Ensaio de envelhecimento alcalino

Observação e aquisição de imagens MEV das superfícies polidas para registo de alterações físicas das amostras ensaiadas por comparação com as de caracterização.

c) Inspeções *in situ*

Análise elementar EDS, com mapas de composição e aquisição de imagens dos sais e fragmentos de azulejos colhidos em obra.

As observações no SEM e as análises por EDS foram efetuadas com um microscópio eletrónico de varrimento HITACHI 3700N acoplado a um espectrómetro de energia dispersiva de raios-X Bruker Xflash 5010 (Fig. 3.11). A aquisição de imagens e as análises foram realizadas a 20 kV, em retrodispersão e em modo de pressão variável, a 40 Pa, sem revestimento com camada condutora. A quantificação elementar foi realizada com recurso ao software QUANTAX com aplicação do método PB-ZAF para a correção.



Figura 3.11: Equipamento HITACHI 3700N de análise MEV/EDX (HERCULES) [Imagem: L. Esteves].

### 3.3. Difractometria de Raios X (XRD)

A difractometria de raios X foi empregue nas seguintes análises:

a) Ensaios de envelhecimento salino

Foi utilizada para a análise da chacota de 19 azulejos (fração de caracterização) previamente selecionados. Pretendeu-se que o conjunto fosse representativo da totalidade das amostras ensaiadas tendo a seleção sido feita de acordo com a época de produção e o comportamento dos azulejos durante os ensaios, com o fim de obter dados representativos dos diversos desempenhos. A preparação das amostras consistiu na remoção de cerca de 6 g do interior da chacota, sem vidrado e sem incluir zonas do tardoiz próximas da área que tinha estado em contato com a argamassa. Após secagem a 60 °C procedeu-se à moagem de cada amostra num moinho Retsch durante 10 minutos (Fig. 3.12). O pó obtido foi colocado num porta-amostras e analisado (Fig. 3.13).



Figura 3.12: Moagem em moinho de pilão e almofariz Retsch (LNEC) [Imagens: L. Esteves].

b) Inspeções *in situ*

Analisaram-se as eflorescências cujo resultado nas análises no EDS não tinha sido conclusivo. Não foi necessária qualquer preparação prévia.

Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratómetro de raios-X, Bruker AXS-D8 Discover (Bruker AXS Inc, Madison, USA), equipado com um detetor linear LYNXEYE, utilizando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm), operando com uma tensão de aceleração de 40 kV e corrente de filamento de 40 mA. Os difratogramas do pó foram obtidos por varrimento entre  $2\theta = 3^\circ$  e  $2\theta = 75^\circ$  em intervalos de  $0,05^\circ$  e com um tempo de medição de 2 s por passo (Fig. 3.14).



Figura 3.13: Pó montado em porta-amostra [Imagem: L. Esteves].



Figura 3.14: Difratómetro de raios-X Bruker AXS-D8 Discover (HERCULES) [Imagem: L. Esteves].

### 3.4. Análise termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA)

A análise TGA/DTA foi empregue na caracterização e determinação do teor de calcite em doze azulejos selecionados, do conjunto dos 16 escolhidos para a análise por XRD.

Os provetes para ensaio tinham uma massa entre 27 e 30 mg e foram colocados num cadinho de Pt-Ir e analisados no equipamento Netzsch STA 449 F3 Jupiter (HERCULES) em atmosfera de azoto, nas seguintes condições: isotérmica a 40 °C durante 5 minutos; rampa de aquecimento dos 40 a 990 °C com 10 °C / min até à temperatura final de 1000 °C (Fig. 3.15).

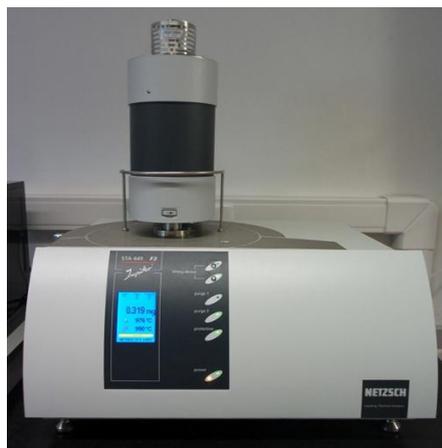


Figura 3.15: Equipamento de análise TG-DTA Netzsch STA 449 F3 Jupiter (HÉRCULES) [Imagem: L. Esteves].

### 3.5. Porosimetria de intrusão de mercúrio (MIP)

A MIP é a técnica usada para a medição da porosidade total e distribuição do tamanho dos poros. Estas características influenciam a resistência e a permeabilidade dos materiais aos fluidos.

A técnica foi usada para a caracterização de 19 dos 26 azulejos usados no ensaio de envelhecimento acelerado salino. A seleção incidiu particularmente nos que apresentavam maior resistência aos ensaios de envelhecimento. Nos casos de azulejos que possuísem características que pudessem ser integradas num grupo (ex: os três azulejos da “espiga”) foi apenas selecionado um deles.

Foi utilizado um porosímetro Quantachrome Autoscan (LNEC) numa pressão entre 0,17 e 343 MPa e ângulo de contacto de 140°, a que corresponde o enchimento de poros na gama entre 0,002  $\mu\text{m}$  e cerca de 4  $\mu\text{m}$ , seguindo o procedimento interno do LNEC LERO PE-15 baseado na norma ASTM D4404-84.

#### *Preparação das amostras*

Secagem dos exemplares (pequenas porções de chacota sem vidro e sem a camada do tardo que esteve em contacto com a argamassa) em estufa de ventilação natural, Heraeus® modelo T6420, durante 72 h a 100 °C e arrefecidos depois num exsicador. Depois de um fraccionamento grosseiro, um provete com 2 a 3 g foi colocado em vácuo no vaso da célula de vidro num período entre duas a três horas, seguindo-se o processo de intrusão do mercúrio até 343 MPa (Fig. 3.16, 3.17).



Figura 3.16: Preparação de um exemplar de chacota para análise [Imagem: L. Esteves].



Figura 3.17: Porosímetro de mercúrio Quantachrome Autoscan (LNEC) [Imagem: L. Esteves].

### 3.6. Propriedades hídricas

#### 3.6.1. Capacidade de imbibição e coeficiente de capilaridade

A massa de referência ( $M_d$ ) para cada provete é obtida após secagem na estufa a 75 °C por um período mínimo de 72 h e arrefecimento num exsicador por cerca de duas horas.

A capacidade de imbibição de um azulejo corresponde ao preenchimento à pressão ambiente da porosidade acessível à água. A determinação foi efetuada para os 26 azulejos utilizados no ensaio de envelhecimento salino. O ensaio seguiu o procedimento interno do LNEC LERO PE-03 baseado na norma europeia NP EN-13755. O método permitiu determinar os valores da absorção dos azulejos por imersão em água à pressão atmosférica. O princípio consistiu na pesagem dos provetes em água por períodos de tempo determinados, até à obtenção de um valor de massa constante ou até às 268 horas. Depois é calculada a percentagem da massa de água absorvida por cada provete, sendo que a diferença entre a massa do provete saturado e a massa inicial  $M_d$  corresponde à água absorvida que determina diretamente o volume de poros acessíveis ( $V_p$ ).

Para a determinação do coeficiente de porosidade, as amostras foram colocadas numa tina com fundo alteado com uma malha plástica e com água destilada até cerca de metade da espessura do azulejo (Fig. 3.18, 3.19). A monitorização da absorção através do registo de massas sucessivas durante o ensaio foi feita com balança analítica PG2002 (LNEC). Iniciada com ciclos de dois minutos, aumentou-se progressivamente os intervalos de registo. O intervalo de tempo inicial foi reduzido para um minuto nos exemplares que atingiram absorção máxima por capilaridade logo no início do ensaio (B2 e B4). O nível de água foi mantido por reposição sempre que necessário. A água que molhava o tardo do provete foi eliminada colocando-o sobre um pano húmido antes de cada pesagem.



Figura 3.18: Azulejos durante a imbibição [Imagem: L. Esteves].



Figura 3.19: Durante o ensaio [Imagem: L. Esteves].

O resultado da determinação é visualizável através de um gráfico em que a percentagem m/m de água absorvida é representada em função da raiz quadrada do tempo decorrido desde o início.

### 3.6.2. Determinação de massas volúmicas e porosidades

A massa volúmica real e aparente, assim como a porosidade aberta e o teor máximo de água contida em cada amostra foram obtidos através das massas das amostras secas, saturadas e imersas saturadas. Estas determinações seguiram o procedimento interno do LNEC LERO PE-01 baseado na norma europeia NP EN-1936 tendo sido efetuadas nos 26 azulejos posteriormente sujeitos ao envelhecimento salino.

A massa volúmica aparente e a porosidade aberta foram determinadas através da absorção de água sob vácuo e da pesagem hidrostática de acordo com os procedimentos internos do LNEC [Nunes, 2005].

Os provetes são secos em estufa ventilada a 60 °C durante quatro dias, até massa constante (M1) após o que se deixa arrefecer durante 24 h. As amostras são então sujeitas a um vácuo à pressão absoluta de 20 mmHg durante outras 24 h, seguido de período idêntico nas mesmas condições mas com introdução de água até ficarem submersas. Segue-se novo período de 24 h à pressão atmosférica. O procedimento termina com a pesagem em balança hidrostática Mettler PM2000 (LNEC).

O provete é pesado imerso num cesto acoplado à balança e a massa é registada (M2). O peso saturado (M3) é adquirido quando os provetes são retirados da água. Os valores para a porosidade aberta (P), teor máximo de água contida ( $T_{max}$ ), massas volúmicas real ( $M_{VR}$ ) e aparente ( $M_{VA}$ ) são obtidos a partir das seguintes equações:

Massa volúmica real	$M_{VR} = \frac{M1}{M1 - M2}$	( $\text{kgm}^{-3}$ )	Eq.1
---------------------	-------------------------------	-----------------------	------

Massa volúmica aparente	$M_{VA} = \frac{M1}{M3 - M2}$	( $\text{kgm}^{-3}$ )	Eq.2
-------------------------	-------------------------------	-----------------------	------

Porosidade acessível à água	$P = \left( \frac{M3 - M1}{M3 - M2} \right) \times 100$	(%)	Eq.3
-----------------------------	---	-----	------

Teor máximo de água	$T_{max} = \frac{M3 - M1}{M1}$	(%)	Eq.4
---------------------	--------------------------------	-----	------



# Capítulo 4

## Resultados das inspeções a obras

---

A perda de vidro tem sido relacionada com a pressão exercida pela cristalização de sais na interface com a chacota, o que levaria a esperar encontrar morfologias sempre semelhantes nos vidrados destacados. Mas isso não é confirmado pela observação de azulejos degradados. Importava por isso fazer um levantamento *in situ* das morfologias de degradação, associando-as aos sais presentes, com vista a posteriores estudos em laboratório com o objetivo de tentar reproduzir, em condições controladas, as situações encontradas.

### 4.1. Casos de estudo

Foram inspecionados 31 edifícios dos quais 16 junto ao litoral e 15 no interior, desde Viana do Castelo na costa norte de Portugal até Beja, no interior sul (Tabela 4.1). A generalidade destes resultou de uma pré-seleção com base geográfica a que se juntaram outros de modo circunstancial, por neles serem encontrados painéis com áreas degradadas. Houve casos em que em virtude da grande dimensão do edifício, ou pelas diferentes épocas de produção de azulejos, o processo de trabalho ditou um tratamento de dados individualizado para cada espaço do imóvel onde existem azulejos. Este critério deu origem a 40 conjuntos com revestimentos azulejares entre os séculos XVII-XIX. Destes, dois não apresentavam degradação, embora com eflorescências de sais (Igreja de Santa Iria/Santarém e Sala de D. Manuel/Museu Nacional do Azulejo); um outro (Igreja de S. Lourenço/Portalegre) mostrava problemas relacionados com a ascensão de água e sais nas estruturas arquitetónicas, mas os azulejos estavam praticamente sãos; os restantes com danos evidentes pela perda de vidro. Foram também identificados cinco casos (três de interior: MNAA/frontal de altar; MNAz/Claustim; Sé de Viseu/Sacristia; e dois de exterior: Convento da Graça; Palácio Real de Caxias) com perda de vidro que apresentavam chacota lisa e em cujas análises não foi detetada a presença de sais solúveis.

Incluíram-se exemplares de produção coimbrã em três imóveis localizados em Viseu. Pretendeu-se verificar eventuais diferenças no comportamento *in situ*, conforme o centro de produção (Lisboa ou Coimbra), já que os azulejos produzidos em Coimbra apresentam características próprias e, crê-se, maior suscetibilidade à perda de vidro em obra.

Os resultados das inspeções individuais encontram-se sistematizados em fichas no Anexo 1.

## 4.2. Resultados globais

A tabela 4.1 corresponde à listagem de imóveis e conjuntos inspecionados com os respetivos resultados. É também feita a sistematização dos danos de acordo com as formas mais frequentes na perda de vidrado, para cada caso particular.

As inspeções e análises mostraram que quando os azulejos estão em perda de material cerâmico, ocorrem quase sempre sais solúveis, mesmo quando não são evidentes eflorescências. Houve no entanto dois casos com presença de eflorescências nas linhas de fratura e juntas (L/5, Sala D. Manuel no MNAz) ou no reboco degradado (I/6 – Igreja de Santa Iria), que não apresentavam danos resultantes das cristalizações. Registou-se, por outro lado, cinco casos de azulejos com perda de vidrado mas em que não foi encontrado qualquer sal.

Em diversos casos, a análise SEM/EDS só identificou a presença de sódio, sem outros elementos associados que permitissem deduzir a espécie química presente. Foram, por isso, realizadas análises difractométricas das amostras colhidas, tendo-se concluído tratar-se de trona (um hidrogenocarbonato de sódio di-hidratado).

Também, noutros casos o SEM/EDS detetou a presença de potássio associado com sais identificáveis. As análises difractométricas permitiram identificar o sulfato de potássio, exceto no caso da Igreja de Santiago em Évora (I/13). Os resultados analíticos não foram conclusivos, pelo que se presume tratar-se de nitrato de potássio, razão pela qual surge neste texto interrogado com “(?)”.

Tabela 4.1: Listagem de imóveis e conjuntos inspecionados com a respetiva associação à degradação e sais encontrados. Na coluna da esquerda “L” e “I” correspondem, respetivamente, à localização geográfica no litoral ou no interior.

Localização	Refª	Imóveis	Séc.	Danos	Padrão de degradação	Eflorescências	Sal identificado (por SEM/EDS e XRD)	Local	
Viana do Castelo	L/1	Igreja de S. Bento	XVII	Vidrado	Aresta/Centro	-	Sulfato de cálcio	Interior	
	L/2	Igreja de S. Domingos	Sacristia	XVII	Vidrado	Arestas/Centro	Eflorescências e concreções na chacota	Sulfato de cálcio	Interior
			Nave	XIX	Vidrado	Arestas/Centro	Eflorescências	Trona Sulfato de cálcio	Interior
Braga	I/1	Igreja dos Terceiros	XVIII XIX	Vidrado	Centro	Pulverulência	Sulfato de sódio - séc. XIX Sulfatos de (sódio + potássio + cálcio) + trona - séc. XIX Sulfatos (sódio + cálcio) – séc. XVIII	Interior	
	I/2	Palácio do Raio	XVIII	Vidrado Desagregação da chacota (exfoliação)	Vértices/Arestas/ Centro	Crosta folhosa salina (sob o vidro); Arenização (chacota); pústulas (centro) Concreções pulverulentas (juntas e reboco – sulfato de cálcio ↑12 cm)	Cloreto de sódio Sulfato de cálcio Sulfato de cálcio + cloreto de sódio	Interior	
Viseu (produção de Coimbra)	I/3	Capela Nossa Senhora dos Remédios	XVIII	Vidrado em mosaico Desagregação da chacota (exfoliação)	Arestas	-	Cloreto de sódio	Interior	
	I/4	Igreja da Ordem Terceira de São Francisco	XVIII	Vidrado em mosaico Desagregação da chacota (exfoliação)	Arestas/Centro	Eflorescências	Cloreto de sódio	Interior	
	I/5	Sé de Viseu	Sacristia	XVII	Vidrado em mosaico Desagregação da chacota (exfoliação)	Centro	Arenização	Cloreto de sódio	Interior
				XVII	Vidrado	Centro	-	Sem sais associados	Interior
			Capelas	XVIII	Vidrado Desagregação da chacota (exfoliação)	Arestas/Vértices	Filamentosas nas juntas Subflorescências	Sulfatos [magnésio (filamentosas) + cálcio (crostas)]	Interior
Batistério			XVIII	Vidrado em mosaico ou sem padrão Desagregação da chacota (exfoliação)	Arestas (c/ chacota) Centro (vidrado)	Eflorescências filamentosas Crostas Subflorescências	Sulfatos [magnésio (filamentosas) + cálcio (crostas)]	Interior	

Localização	Refª	Imóveis	Séc.	Danos	Padrão de degradação	Eflorescências	Sal identificado (por SEM/EDS e XRD)	Local	
Santarém	I/6	Igreja de Santa Iria (reboco desagregado)	XVII XVIII	-	-	-	Sulfato de cálcio	Interior	
Peniche	L/3	Igreja da Misericórdia	XVIII	Vidrado	Arestas/Vértices	Eflorescências Crostras	Cloreto de sódio Trona Cloreto de sódio + trona Trona + gailussite (carbonato de Ca e Na hidratado)	Interior	
	L/4	Capela Nossa Senhora dos Remédios	Sala ex-votos	XVII XVIII	Vidrado	Arestas	Eflorescências filamentosas Concreções	Trona Trona	Interior
			Nave	XVIII	Fissuração circular (vidrado + chacota).	Centro /Arestas	Crostras Arenização	Cloreto de sódio Cloreto de sódio + sulfato de cálcio	Interior
Lisboa	L/5	Museu Nacional do Azulejo (MNAz)	Claustrim	XVII	Vidrado	Arestas	Eflorescências brancas e amarelas de dureza elevada (chacota, juntas); Eflorescências pulverulentas (juntas)	Trona (concreção branca e amarela) Trona Sulfato de sódio (eflorescências brancas e macias) Trona + Aftitalite (sulfato de potássio e sódio)	Interior
				XVII	Vidrado	Arestas	-	Sem sais associados	Interior
			Escadaria	XVIII	Vidrado Chacota	Vértices	Pulverulência	Sulfatos (sódio + potássio)	Interior
			Igreja	XVIII	Vidrado	Centro	Pústulas	Cloreto de sódio	Interior
			Sala D. Manuel	XVIII	-	-	Concreções	Sulfatos [cálcio + sódio (eflorescências) Sulfatos [magnésio (preenchimento) + cálcio] Sulfato de sódio	Interior
			Claustro	XVIII	Vidrado	Arestas (1ªfase) Centro (2ªfase)	Concreções	Sulfato de cálcio	Parcial
	L/6	Capela das Albertas (MNAA)	Sacristia	XVIII	Vidrado Desagregação da chacota (arenização e exfoliação)	Arestas/Centro	Arenização Eflorescências Subflorescências	Cloreto de sódio Sulfato de cálcio	Interior
				Nave	XVIII	Vidrado Desagregação da chacota (arenização e exfoliação)	Arestas	Eflorescências Pulverulência	Cloreto de sódio Trona + Sulfato de sódio (juntas e chacota)
			XVII		Vidrado	Vértices/Arestas	-	Sem sais associados	Interior

Localização	Ref <sup>a</sup>	Imóveis	Séc.	Danos	Padrão de degradação	Eflorescências	Sal identificado (por SEM/EDS e XRD)	Local
Lisboa	L/7	Convento da Estrela	XVIII	Vidrado Desagregação da chacota (exfoliação)	Arestas	Crosta	Cloreto de sódio	Interior
	L/8	Igreja do Convento das Flamengas	XVIII	Desagregação da chacota (exfoliação - Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Vidrado (NaCl)	Arestas/Centro	Sem eflorescências (Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Pústula (NaCl)	Sulfato de cálcio (arestas) Cloreto de sódio (centro)	Interior
	L/9	Convento da Graça	XVII	Vidrado	Vértices/Arestas	Concreção	Sulfato de cálcio	Interior
			XVIII	Vidrado	Vértices/Arestas/Ce ntro	-	Sem sais associados	Exterior
			XVIII	Vidrado	Centro / Arestas	-	Sulfato de cálcio	Exterior
	L/10	Capela do Paço de Massarelos	XVIII	Vidrado	Arestas	Eflorescências filamentosas	Trona	Interior
	L/11	Palácio Real de Caxias	XVIII	Vidrado Desagregação da chacota (exfoliação)	Arestas	-	Cloreto de sódio	Interior
XVIII			Vidrado	Arestas/Vértices	-	Sem sais associados	Exterior	
Setúbal	L/12	Igreja de S. Julião	XVIII	Vidrado Desagregação da chacota (exfoliação)	Vértices /Arestas	-	Sulfato de cálcio	Interior
	L/13	Sé de Setúbal	XVIII	Vidrado Desagregação alveolar da chacota	Vértices/Arestas	-	Cloreto de magnésio	Interior
Montijo	L/14	Ermida de Santo António	XVIII	Vidrado	Centro /Arestas	Eflorescências	Trona	Interior
Montemor- o-Novo	I/7	Capela de Nossa Senhora da Paz	XVIII	Vidrado	Arestas / Centro	-	Sem colheita.	Exterior
Tavira	L/15	Igreja da Misericórdia	XVIII	Vidrado Desagregação da chacota (exfoliação)	Vértices /Arestas	Concreção	Trona Trona + gahnita (ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Interior
	L/16	Capela da Igreja Matriz de Santa Maria	XVIII	Vidrado	Aresta	-	Cloreto de sódio	Interior
Beja	I/8	Museu Regional	XVII	Vidrado	Centro /Arestas	Concreção	Trona	Interior
	I/9	Hospital da Misericórdia	XIX	Vidrado	Vértices/Arestas	-	Cloreto de sódio	Interior

Localização	Ref <sup>a</sup>	Imóveis	Séc.	Danos	Padrão de degradação	Eflorescências	Sal identificado (por SEM/EDS e XRD)	Local
Portalegre	I/10	Mosteiro de S. Bernardo (quartel)	XVIII	Vidrado Desagregação da chacota	Arestas	Concreções Subflorescências	Sulfatos (magnésio + cálcio)	Interior
	I/11	Igreja de S. Lourenço	XVIII	Vidrado Desagregação da chacota	Arestas	- (a pedra com muitos sais)	Sulfatos (cálcio + magnésio)	Interior
Évora	I/12	Igreja da Misericórdia	XVIII	Vidrado Desagregação da chacota	Vértices/Arestas	Crostas Eflorescências Subflorescências	Sulfatos (magnésio + cálcio)	Interior
	I/13	Igreja de Santiago	XVII	Vidrado Desagregação da chacota	Arestas	Eflorescência	Sulfatos (magnésio + cálcio) + nitrato de potássio (?)	Interior
	I/14	Igreja de Santa Marta	XVII	Vidrado Desagregação da chacota	Centro/Arestas	Crostas Subflorescências	Sulfato de cálcio	Interior
Vila Viçosa	I/15	Capela da Paixão	XVIII	Vidrado Desagregação da chacota (exfoliação)	Arestas	-	Sulfato de cálcio	Exterior

As espécies salinas encontradas nos edifícios espalhados pelo interior e litoral de Portugal Continental e as respetivas associações são esquematizadas na figura 4.1. Os sais predominantes no litoral são o cloreto de sódio, o sulfato de cálcio e a trona; no interior são os sulfatos de cálcio e magnésio e o cloreto de sódio.

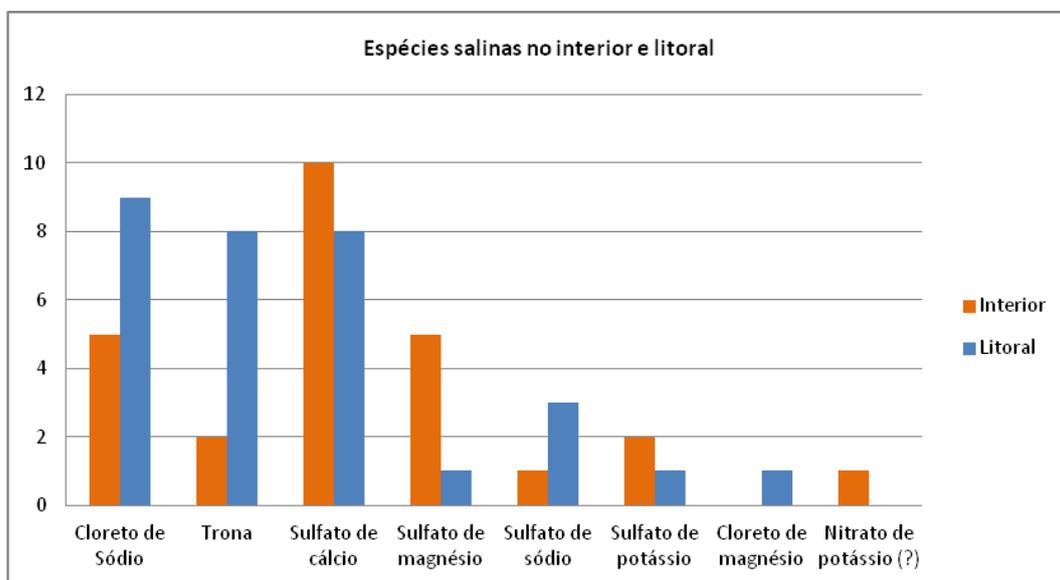


Figura 4.1: Distribuição das espécies salinas de acordo com a área geográfica definida pela proximidade costeira ou no interior.

A degradação mostra morfologias típicas relacionadas com os pontos dos azulejos onde se iniciou a perda de vidrado: a) vértices; b) arestas; c) centro; d) poros e outros defeitos de fabrico; e) outros pontos, em qualquer área do vidrado (Fig. 4.2). A partir destes locais, as frentes de destacamento propagam-se para áreas limítrofes.

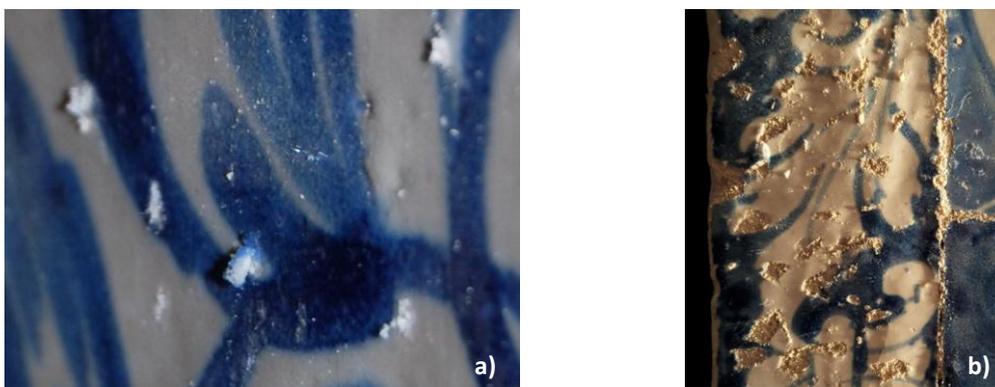


Figura 4.2: a) Destacamento de vidrado de localização indiferenciada na forma de pontos com pequenas eflorescências de cloreto de sódio; b) Um estado mais avançado na perda de vidrado [Imagens: L. Esteves, Capela das Albertas, MNAA].

A perda de vidro mais comum manifesta-se a partir das arestas, verificando-se uma maior ocorrência nas linhas verticais.

Encontraram-se diferentes estados na evolução da deterioração e, quando acompanhada por eflorescências, estas surgem em alguma das formas seguintes: pulverulenta, granular ou arenização, em longos filamentos retos ou encaracolados, crosta, película folhosa salina, concreção ou em pústulas. A perda de vidro é quase sempre progressiva a partir do primeiro destacamento.

Também foram encontrados azulejos com danos específicos em cotas baixas, ou de forma generalizada no revestimento, mas em condições de manifesta humidade. Estes casos mostraram expansão e delaminação da chacota com o subsequente destacamento da decoração. Entre estas camadas encontraram-se, por vezes, crostas salinas decorrentes de subflorescências.

Em obra, as espécies salinas tanto surgem isoladas como associadas. Esta informação encontra-se resumida na figura 4.3.

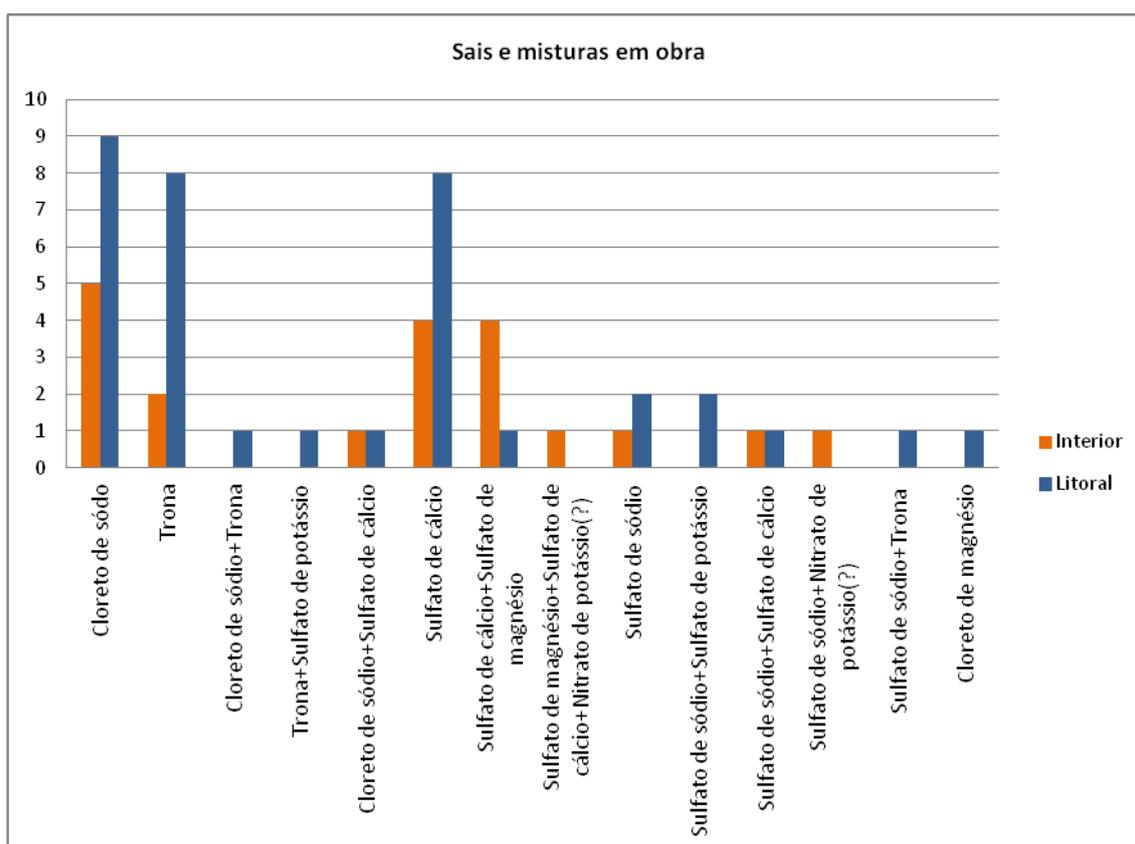


Figura 4.3: Ocorrência e associações dos sais encontrados nos diferentes conjuntos.

É junto à zona costeira que se encontra maior diversidade de sais. O cloreto de sódio e o sulfato de cálcio, seguidos pela trona, são os sais com maior representatividade no litoral. No interior é o sulfato de cálcio isolado, ou misturado com o sulfato de magnésio, que predomina.

#### 4.2.1. Cloreto de sódio (halite)

Em 14 casos, dos quais nove localizados na zona costeira, foi predominantemente encontrado cloreto de sódio. No interior de duas igrejas (I/3 – Capela N<sup>a</sup>. Sr<sup>a</sup>. dos Remédios e I/4 – Igreja da Ordem 3<sup>a</sup> de S. Francisco), a presença de cloreto de sódio poderá estar relacionada com a contaminação a partir das pias de água benta, cuja água era frequentemente salgada por simbolismos religiosos ou para evitar o crescimento de algas, uma vez que a degradação de azulejos só ocorre nesses locais.

Este sal apresenta-se nos azulejos sob diferentes formas, designadamente, pequenas eflorescências brancas quebradiças; granular; película folhosa salina; crosta; crosta em tubo e em pústulas.

A primeira é caracterizada pela pouca aderência e fácil remoção e ocorre com particular incidência em espaçamentos de junta, no craquelé e na chacota.

A película folhosa surge com agregados de chacota e forma-se na interface vidrado/chacota associada a casos com degradação particularmente severa (Fig. 4.4). As formas granular e em crosta surgem por vezes acompanhadas de chacota desagregada.

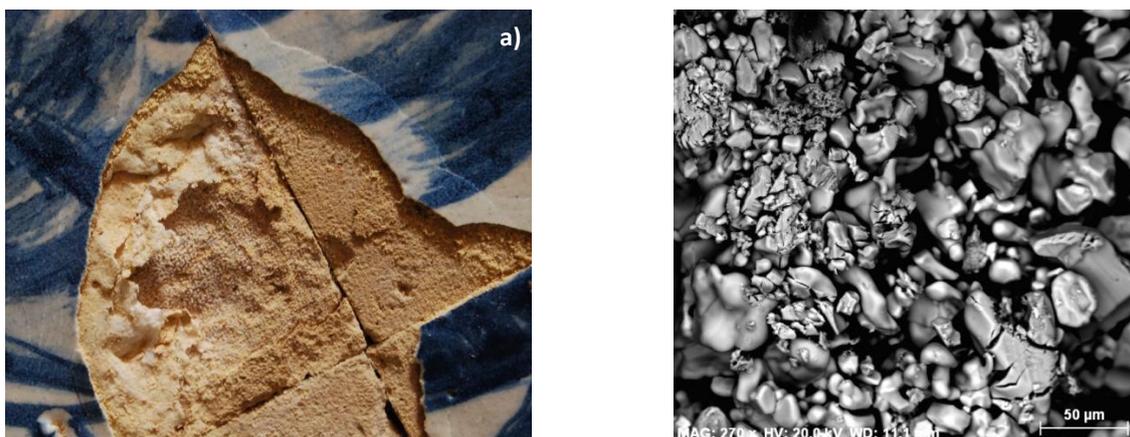


Figura 4.4: a) Cristalização de sais com arenização da chacota e película folhosa salina que ultrapassa a periferia do vidrado. A película localiza-se na interface vidrado/chacota (o vidrado está solto nesta zona) propagando-se paralelamente ao contorno da falha de vidrado [Imagem: L. Esteves, Palácio do Raio, Braga. Data de inspeção: agosto/2013]; b) imagem SEM onde se vêem os cristais de NaCl em aglomerado.

A crosta em tubo é caracterizada pelo enrolamento ao longo do contorno do vidrado (Fig. 4.5a) e a superfície tem um aspeto liso e duro. O seu desenvolvimento junto à interface vidrado/chacota parece resultar no enfraquecimento desta ligação, conduzindo a frentes de destacamento. De forma semelhante, a pústula difere da forma anterior na medida em que surge quase sempre a meio do vidrado, possivelmente por algum defeito ou dano prévio, formando uma bolsa oca e densa, dura e fortemente aderida à superfície (Fig. 4.5b).

A perda de vidrado em diversos pequenos pontos é muito rara, mas também foi encontrada associada ao mesmo sal (Fig. 4.2). A superfície vítrea mostra pequenos destacamentos circulares em qualquer área do azulejo. Esta morfologia de degradação é também referida no caso da porcelana [Fernández Ibáñez, 2003].

Na maioria dos casos, nas observações microscópicas, é frequente reconhecer-se o hábito cúbico característico do cloreto de sódio, mas também pode surgir romboédrico e de desenvolvimento colunar (Fig. 4.5c).

Por vezes reconhecem-se frentes de destacamento em progressão paralela ao contorno da falha de vidrado.

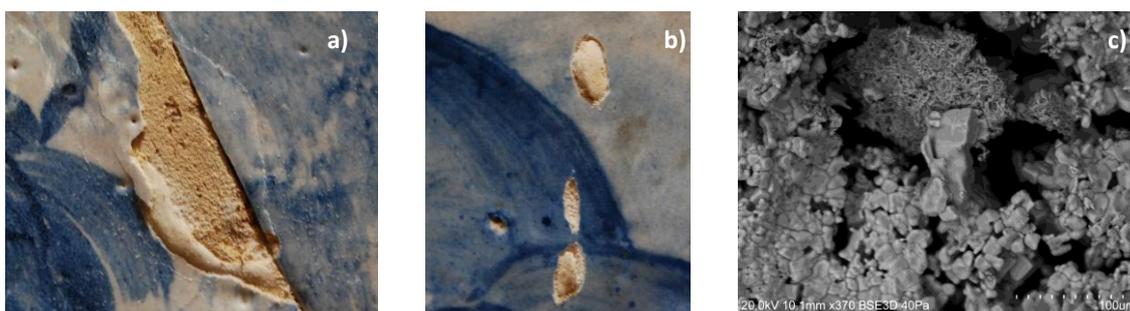


Figura 4.5: a) Crosta de sal em tubo que perfila o contorno dum lacuna. O vidrado mostra linhas de rutura pela perda de ligação com o substrato. A chacota exposta é lisa evidenciando laminação limpa do vidrado. b) Pústulas de sal [Imagens: L. Esteves, Palácio do Raio, Braga. Data de inspeção: agosto/2013]; c) Imagem SEM de uma pústula onde se vê os cristais de NaCl agregados lateralmente.

Nos casos em que foi identificado predominantemente cloreto de sódio, a perda de vidrado inicial é geralmente caracterizada pelo destacamento de fragmentos sem resíduos relevantes de chacota aderente, ficando esta quase sempre lisa, excetuando os azulejos de produção de Coimbra, matéria que será desenvolvida mais à frente. Numa fase mais avançada, a chacota pode ganhar um aspeto pulverulento, ou iniciar um processo de delaminação fina, por subflorescências, mas pouco expressiva quando comparada com casos associados ao sulfato de cálcio. Quando este processo ocorre junto ao vidrado conduz ao seu empolamento e posterior destacamento.

O cloreto de sódio surge por vezes a marcar linhas de craquelé ou outras fissuras. As cristalizações dão-se preferencialmente na periferia do vidro onde ocorre evaporação e a chacota evidencia, por vezes, eflorescências (Figuras 4.6 e 4.7).

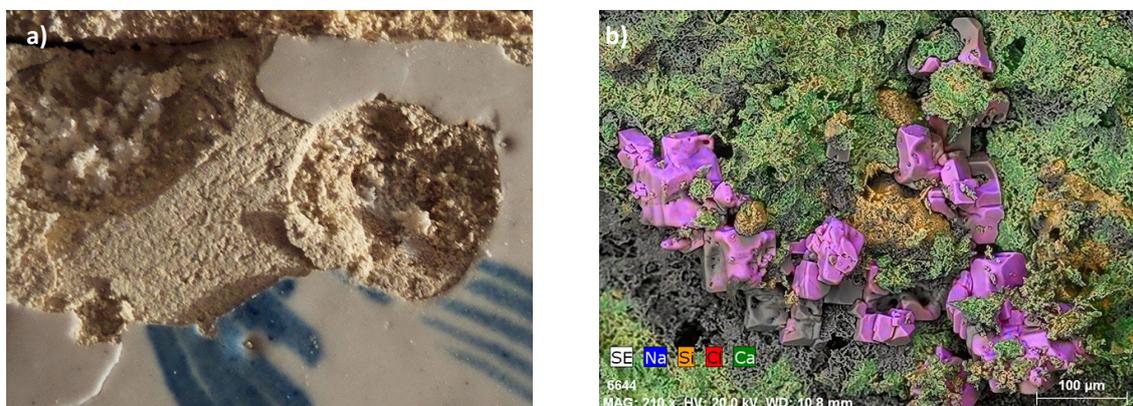


Figura 4.6: a) Degradação localizada, de formato circular, acompanhada de eflorescências. Estas poderão ter origem em pequenos pontos de destacamento de vidro [Imagem: L. Esteves, Capela das Albertas, MNAA, Lisboa. Data de inspeção: setembro/2014]; b) mapa de análise elementar por EDS sobreposto à imagem de uma área de a), onde se vêem cristais de NaCl nos interstícios da chacota.

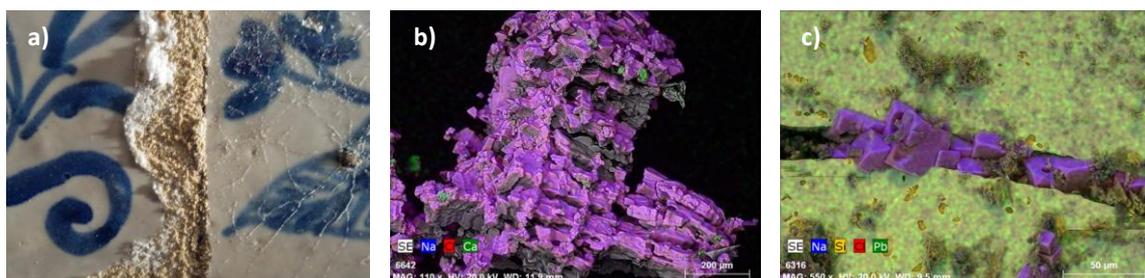


Figura 4.7: a) As eflorescências filamentosas ocorrem a delinear o contorno do vidro. Craquelé evidenciado e chacota com aparência pulverulenta [Imagem: L. Esteves, Igreja dos Remédios, Viseu. Data de inspeção: julho/2014]; b) mapa elementar por EDS das eflorescências em a) que mostra uma grande massa de cristais de NaCl que crescem segundo o mesmo eixo longitudinal [Capela das Albertas, MNAA]; c) mapa de análise elementar EDS sobreposto à imagem SEM de um vidro com os cristais de NaCl a surgirem na linha de craquelé.

Um dos casos de degradação mais complexos em que se identificou cloreto de sódio foi o da Devota Capela de Nossa Senhora dos Remédios, em Peniche (L4). Situa-se na orla costeira, junto ao Cabo Carvoeiro, sendo o interior da nave integralmente revestido a painéis de azulejo do século XVIII, da autoria de António Oliveira Bernardes, um importantíssimo pintor do Ciclo dos Mestres.

O revestimento azulejar de 1720 mostra não ter sofrido danos, apesar da proximidade do mar durante pelo menos cerca de 250 anos<sup>21</sup>. A degradação hoje encontrada terá tido início em

<sup>21</sup> Como demonstram as nove fotografias tomadas por João Miguel dos Santos Simões cerca de 1965 (arquivo Biblioteca Digital: Azulejaria e Cerâmica on Line da Fundação Calouste Gulbenkian:

algum momento após 1965, na sequência de infiltrações ou durante/após uma intervenção de restauro na cobertura, que o aspeto recente da mesma sugere (Fig. 4.8).

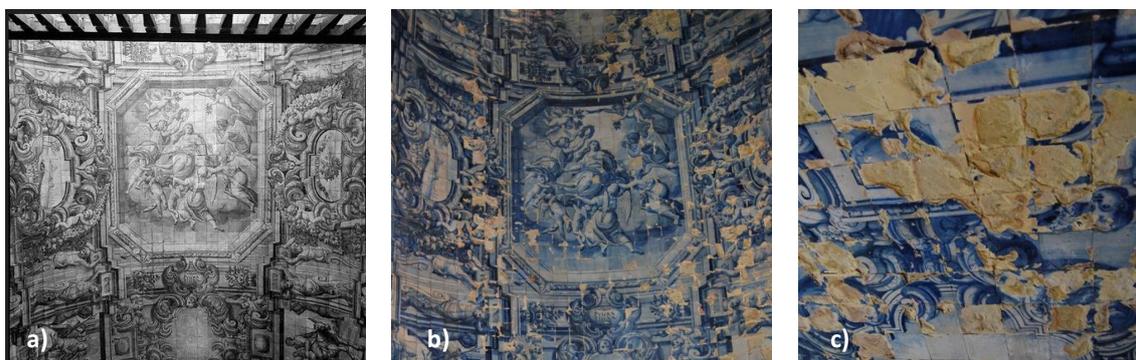


Figura 4.8: Duas imagens representativas da evolução na degradação dos azulejos que decoram o interior da Capela de Nossa Senhora dos Remédios, em Peniche. Na imagem a), datada de 1960-1970 (autoria: JMSS. Col. Azulejaria portuguesa, FCG-Biblioteca de Arte), a boa conservação dos azulejos da abóbada contrapõe-se ao estado de degradação patente em abril de 2013 (b). Em c), um pormenor da degradação [Imagens: L. Esteves].

Da abóbada destacam-se fragmentos com cristalizações granulares à superfície. Os fragmentos, com espessura considerável, são compostos por vidro e chacota, ocorrendo crostas salinas nesta última (Figura 4.9).

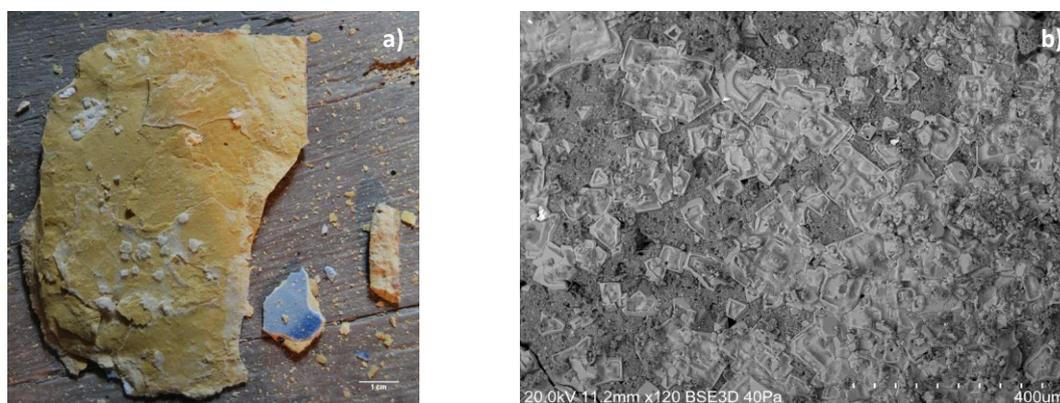


Figura 4.9: a) A chacota de um fragmento destacado tem um aspeto consolidado amarelo acastanhado com pequenas crostas salinas à superfície [Imagem: L. Esteves]; b) imagem SEM de a), com os cristais ligados entre si em placa sobre a chacota.

#### 4.2.2. Carbonato de sódio (trona)

Foi encontrada trona em dez conjuntos, oito conjuntos localizados na costa litoral e dois no interior. Surgiu também associada ao cloreto de sódio, sulfato de potássio e ao sulfato de sódio em mais três conjuntos, todos no litoral.

A sua ocorrência no azulejo caracterizou-se basicamente por duas formas: 1- eflorescências densas e muito brancas, longas, macias e encaracoladas, com fraca ligação à chacota (Fig. 4.10a); ou 2- concreções densas e brancas ou amareladas, de elevada dureza e aderência à chacota (Fig. 4.10b). A primeira forma é a mais comum, sendo normalmente acompanhada pela perda progressiva de vidro limpo de chacota que aparenta ficar inalterada (Fig. 4.10a). O destacamento do vidro ocorre preferencialmente a partir das arestas, mas também ao centro, possivelmente a partir de pequenos poros. A segunda morfologia pode estar associada a uma desagregação da própria chacota (Fig. 4.10b). Nas observações microscópicas, a trona aparece em morfologias de placas delgadas ou cristais filiformes (Fig. 4.10c).

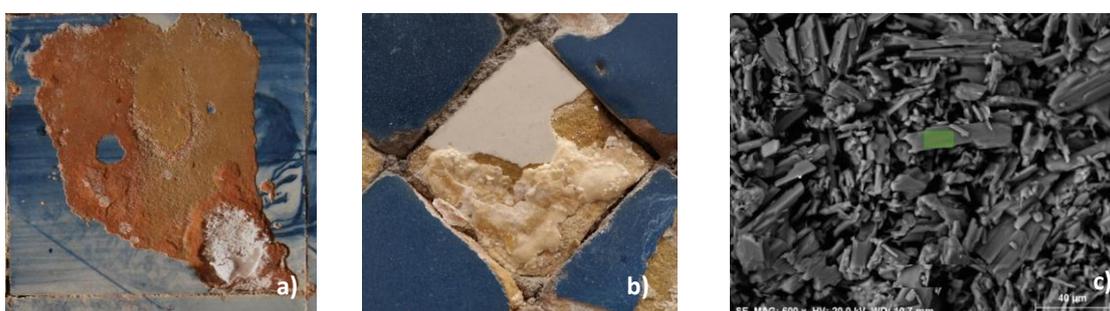


Figura 4.10: A ocorrência da trona nas formas de eflorescência (a) [Imagem: L. Esteves, Ermida de Santo António, Montijo. Data de inspeção: agosto/2015] e concreção (b) [Imagem: L. Esteves, Claustim, MNAz. Data de inspeção: julho/2014]. Em c), imagem SEM de cristais de compostos de sódio com hábito em placas alongadas das eflorescências apresentadas na figura 4.11.

O revestimento azulejar da capela do Paço de Massarelos (L10) demonstra bem os efeitos da trona. Duas inspeções, com um intervalo de seis anos (em 2007 e 2013), permitiram-nos acompanhar a progressão da perda de vidro e a invulgar formação de eflorescências (Fig. 4.11). As linhas de fissuração do vidro, evidenciadas por pequenas eflorescências em 2007, correspondem, em 2013, às áreas sem decoração. As eflorescências, muito macias e com fraca aderência à chacota, acumulam-se preferencialmente junto do vidro remanescente.

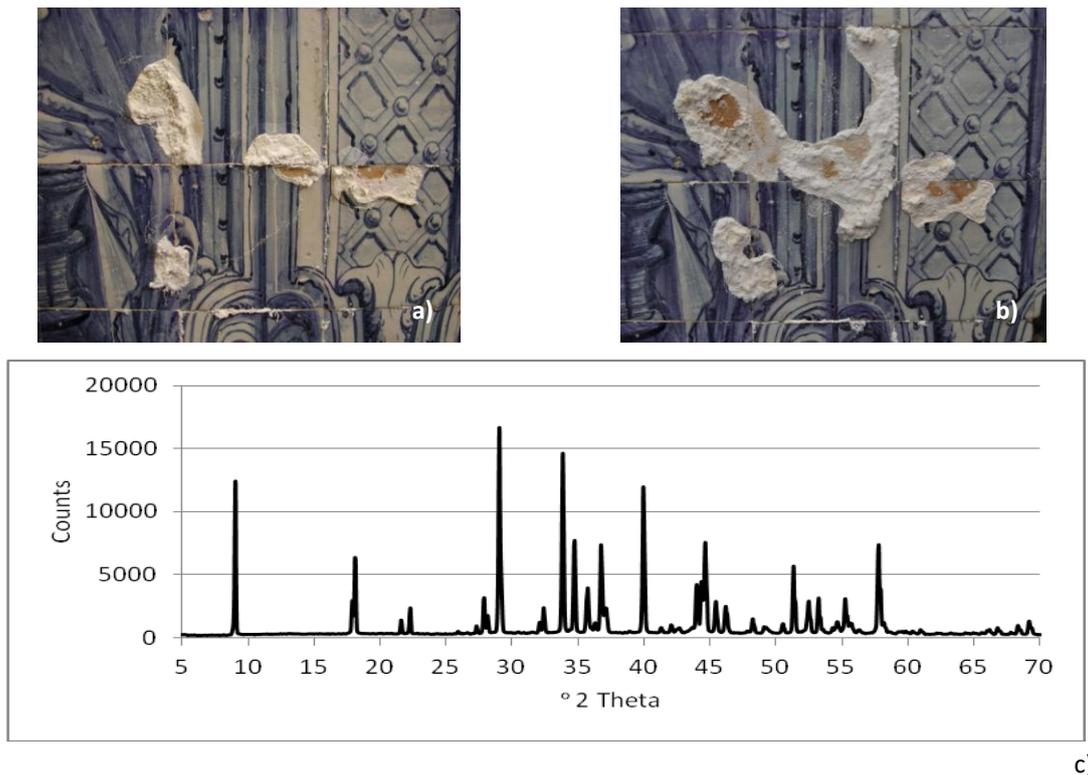


Figura 4.11: Perda de vidro e eflorescências de trona, nos anos de 2007 (a) e 2013 (b) num dos painéis da Capela do Paço de Massarelos, em Oeiras [Imagens: L. Esteves, Datas de inspeção: agosto/2007; julho/2013]; c) difractograma da eflorescência (todos os picos presentes correspondem ao perfil difractométrico da trona) [LNEC].

#### 4.2.3. Sulfato de cálcio

O sulfato de cálcio foi o sal encontrado com mais frequência e diferencia-se dos restantes sais aqui enumerados pela sua fraca solubilidade. Ocorria isolado em 12 conjuntos, quatro no interior e os restantes no litoral (Tabela 4.1). Apareceu também associado a todas as espécies salinas identificadas.

Foi encontrado nas subflorescências no interior da chacota, sob o vidro já em destacamento ou sobre a chacota nas formas de concreção e crosta. O exemplo mais ilustrativo deste sal foi o do claustro do Museu Nacional do Azulejo, situado no antigo leito de cheia do Tejo. Este conjunto parece evidenciar a confluência de três fatores: defeitos de fabrico, água e sais. Após a perda primária do vidro na periferia, os danos passaram a ocorrer nos poros em zonas centrais do azulejo. Nestes locais, o vidro apresenta empolamento circular, com a geometria de um pequeno vulcão, no interior do qual há uma concreção de sulfato de cálcio sobre a chacota (Fig. 4.12).

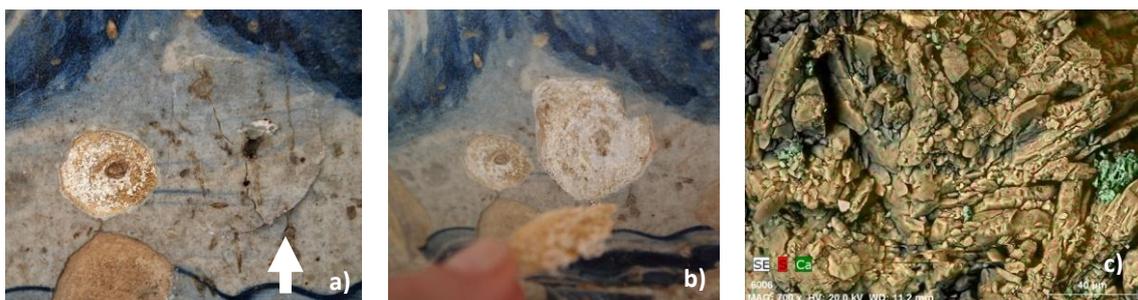


Figura 4.12: Cristalizações de sulfato de cálcio num mesmo azulejo e colheita de amostra [Imagens: L. Esteves, Claustro do Museu Nacional do Azulejo, Lisboa. Data de inspeção: fevereiro/2013]. a) Perda de vidrado em círculo expondo cristalizações de sais na chacota e no centro núcleo escurecido. À direita do dano, início do empolamento em círculo a partir de um outro poro; b) O vidrado destacou-se ao toque e o acesso ao interior permitiu confirmar a presença de uma substância salina na interface vidrado/chacota; c) Mapa da distribuição elementar por EDS sobreposta à imagem SEM da concreção de sulfato de cálcio colhida em b).

No mesmo sítio, foram encontradas crostas em tubo enroladas ou em espiral, preferencialmente nas linhas de fratura, com menor ligação ao vidrado e de dureza elevada (Fig. 4.13).

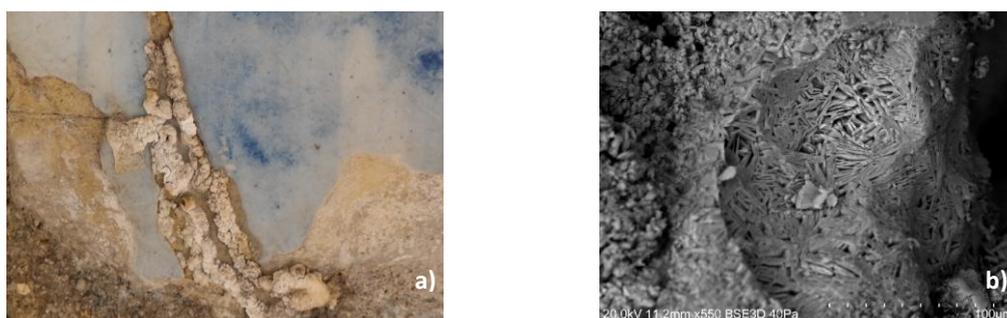


Figura 4.13: a) Concreção em espiral na linha de fratura [Imagem: L. Esteves]; b) imagem SEM da concreção com os cristais em escama de  $\text{CaSO}_4$ , compactados.

De maneira geral, o sulfato de cálcio foi encontrado associado a azulejos com desagregação da chacota nas arestas e vértices (Fig. 4.14), mas a velocidade e extensão da degradação parece ser menos significativa quando comparada com a que ocorre em associação com outros sais, noutros conjuntos. As cristalizações deste sal sobre a chacota localizam-se na periferia do vidrado remanescente.

Nas observações microscópicas é frequente reconhecer-se o hábito em pequenas placas circulares agregadas (Fig. 4.15).

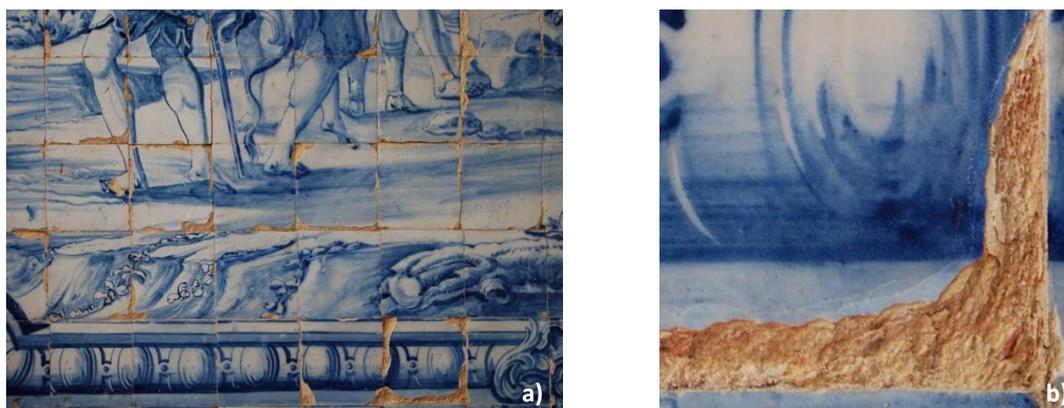


Figura 4.14: a) Perda de vidrado a partir das arestas e vértices; b) a imagem de pormenor mostra a exfoliação fina da chacota e fissuração do vidrado, criando nova frente de destacamento [Imagens: L. Esteves, Capela da Paixão, Vila Viçosa. Data da inspeção: junho/2012].



Figura 4.15: Concreções de sulfato de cálcio sobre a chacota com a respetiva imagem SEM ilustrando o hábito em plaquetas [Imagem: L. Esteves, Escadaria do Quartel da Graça, Lisboa. Data da inspeção: julho/2012].

#### 4.2.4. Sulfato de magnésio

O sulfato de magnésio surgiu sempre associado ao sulfato de cálcio e foi encontrado em cinco conjuntos em Viseu, Portalegre, Évora e Lisboa (Tabela 4.1).

Os revestimentos em que o sulfato de magnésio é predominante (Tabela 4.1, I/5, I/10, I/12) encontram-se geralmente mais degradados. Na Sala de D. Manuel (L/5-MNAz) esta combinação não sustenta essa observação talvez por ser produto de reação do material moderno usado nos preenchimentos de lacunas (amostra de análise). Por fim, na Igreja de S. Lourenço em Portalegre (I/11), onde o sal predominante é o sulfato de cálcio, os danos são quase inexistentes.

Os danos decorrem da desagregação da chacota e perda de vidrado, nos vértices e arestas dos azulejos e, mais raramente, também ao centro. As cristalizações foram encontradas maioritariamente sob a forma de concreções e crostas sobre a chacota exposta (os dois sais

associados ou isolados), em crosta entre camadas laminadas da chacota com subflorescências (sulfato de cálcio) e em eflorescências (sulfato de magnésio) (Fig. 4.16).

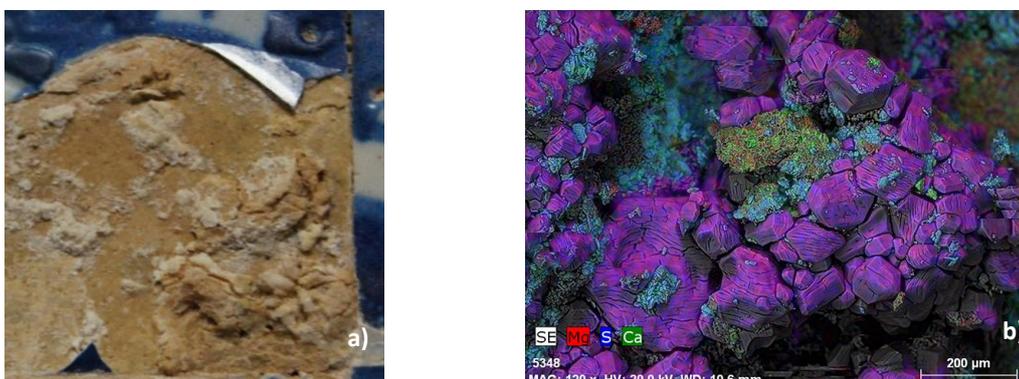


Figura 4.16: a) Extensa perda de vidrado. Na chacota, crostas salinas e desagregação do material cerâmico à superfície [Imagem: L. Esteves, Mosteiro de São Bernardo, Portalegre. Data da inspeção: janeiro/2013]; b) mapa de análise elemental EDS sobreposta a imagem SEM onde o sal predominante é o sulfato de magnésio.

Embora os dois sais estejam associados, nas crostas das camadas folheadas da chacota e nas fissuras de craquelé do vidrado apenas se encontrou sulfato de cálcio.

Num revestimento azulejar, e de acordo com a fonte de água suplementar (topo-infiltrações; inferior-ascensão), os danos ocorrem diferenciadamente em altura. Exemplo disso é o conjunto azulejar da Igreja da Misericórdia em Évora (I/12), que recebe águas subterrâneas por ascensão capilar. A degradação que ocorre nos azulejos mais próximos do pavimento é ao nível da chacota com expansão volumétrica e fragmentação do vidrado. Os vértices e arestas são as áreas preferenciais para o dano, que se desenvolve em profundidade em toda a espessura do azulejo (Fig. 4.17). Numa cota mais alta, a perda de vidrado é mais significativa pelo empolamento da chacota numa camada mais próxima da superfície de evaporação. Quando a perda de vidrado é extensa, a chacota apresenta veios formados por crostas salinas de distribuição semicircular com origem nas arestas (Fig. 4.18).

Os sais são encontrados entre camadas ou sobre a chacota, na forma de crosta ou eflorescências. Pontualmente e numa cota mais alta encontraram-se eflorescências macias quase sempre associadas à ocorrência de sulfato de magnésio. O SEM mostrou desigualdade de hábitos para o sulfato de magnésio, ocorrendo em morfologias globulares ou filiformes.



Figura 4.17: Padrão de degradação na área inferior do revestimento: a partir dos vértices com prolongamento para as arestas [Imagem: L. Esteves, Igreja da Misericórdia, Évora. Data de inspeção: Outubro/2014].



Figura 4.18: Chacota com crostas que demarcam veios semicirculares e empolamentos. As novas frentes de destacamento são evidenciadas pelas linhas de rotura do vidrado, de propagação paralela e sempre maior – área central do painel  $\uparrow \approx 3\text{m}$  [Imagem: L. Esteves, Igreja da Misericórdia, Évora].

#### 4.2.5. Sulfato de sódio

Encontrou-se sulfato de sódio em quatro conjuntos que têm em comum a reduzida degradação. Os danos ocorrem preferentemente ao nível do vidrado e os sais surgem nas juntas, falhas de vidrado e craquelé na forma de eflorescências muito brancas e pulverulentas (Fig. 4.19a). Aliás, foi um dos sais cuja presença foi sempre evidenciada por eflorescências nos azulejos e juntas. O número de ocorrências deste sal é maior no litoral, tendo também surgido associado ao sulfato de cálcio, sulfato de potássio e trona. A forma cristalina é um agregado de pequenas plumas (Fig. 4.19b).

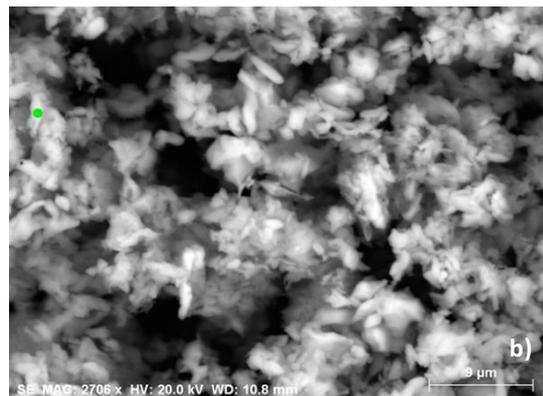


Figura 4.19: a) Eflorescências pulverulentas de sulfato de sódio circunscritas às juntas e arestas dos azulejos [Imagem: L. Esteves, Escadaria do Museu Nacional do Azulejo, Lisboa. Data da inspeção: junho/2014]; b) imagem SEM da amostra colhida em a) ilustrando uma morfologia do sal em pequenas plumas.

#### 4.2.6. Sulfato e nitrato de potássio

No SEM/EDS detetou-se potássio em dois casos (I/1 – Igreja dos Terceiros, Braga; I/13 – Igreja de Santiago, Évora) na forma de pequenos bagos ou numa massa densa, em pequenas quantidades e eventualmente associado com outros elementos. Os resultados por XRD só identificaram sulfato de potássio no primeiro caso. Na Igreja de Santiago a hipótese de se tratar de nitrato de potássio ( $KNO_3$ ) está relacionada com o fato de o valor de S ser muito baixo para se tratar de um sulfato e de o azoto não ser detetado e portanto poder estar presente. Esta hipótese é reforçada pelo elevado teor de oxigénio (Fig. 4.20).

Nas colheitas da escadaria e Claustrim do MNAz (L/5), cujos conjuntos apresentam maiores danos, o potássio ocorre na forma de sulfato, associado ao sulfato de sódio e à trona.

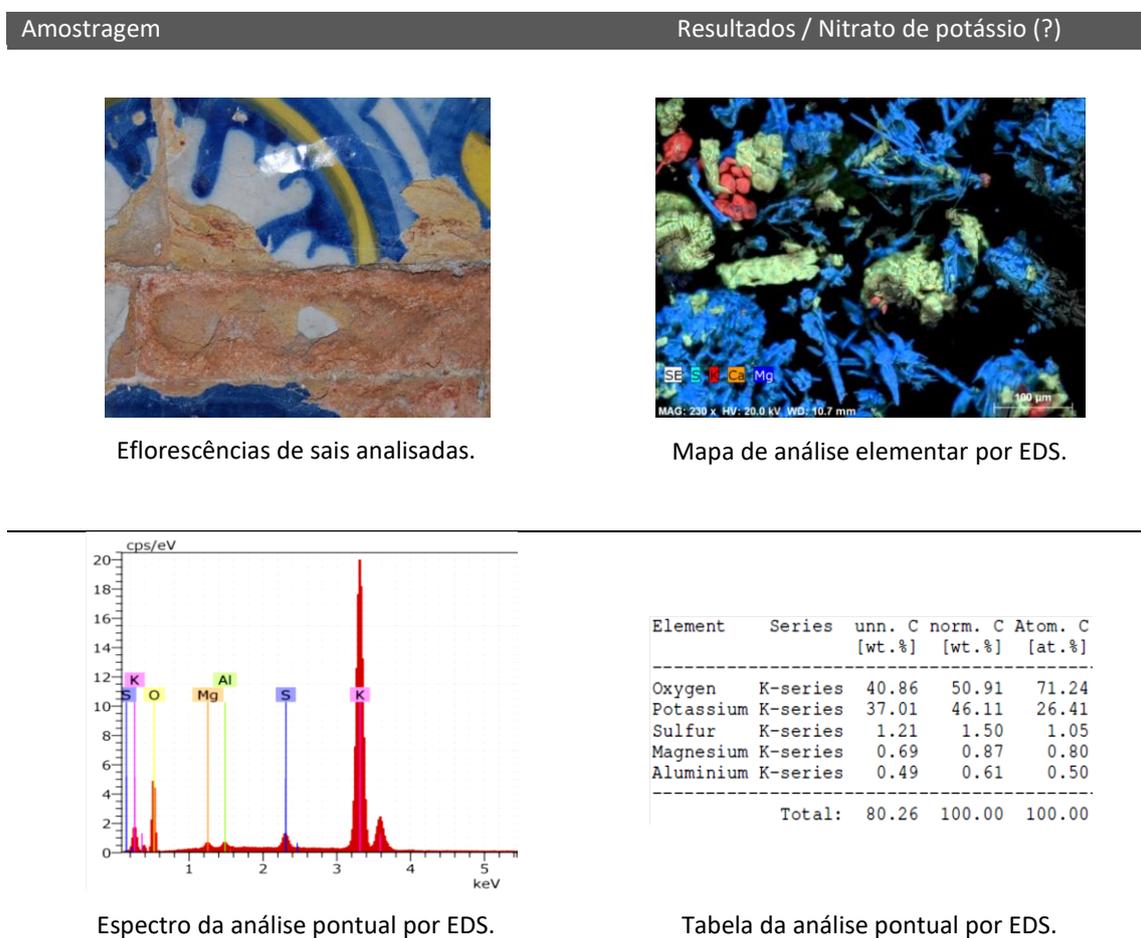


Figura 4.20: Resultados obtidos pela análise SEM/EDS das eflorescências de sais colhidas na Igreja de Santiago, em Évora (I/13) [Imagem: L. Esteves, Data de inspeção: abril/2012].

#### 4.2.7. Cloreto de magnésio

O cloreto de magnésio foi somente encontrado na Sé de Setúbal (L/13). A degradação ocorre predominantemente na metade superior dos conjuntos e, na data da visita, em novembro de 2014, não eram evidentes cristalizações. Os danos estão representados na acentuada perda de vidro, com desagregação alveolar da chacota. O hábito deste sal manifesta-se em agulhas com formação radial (Fig. 4.21).

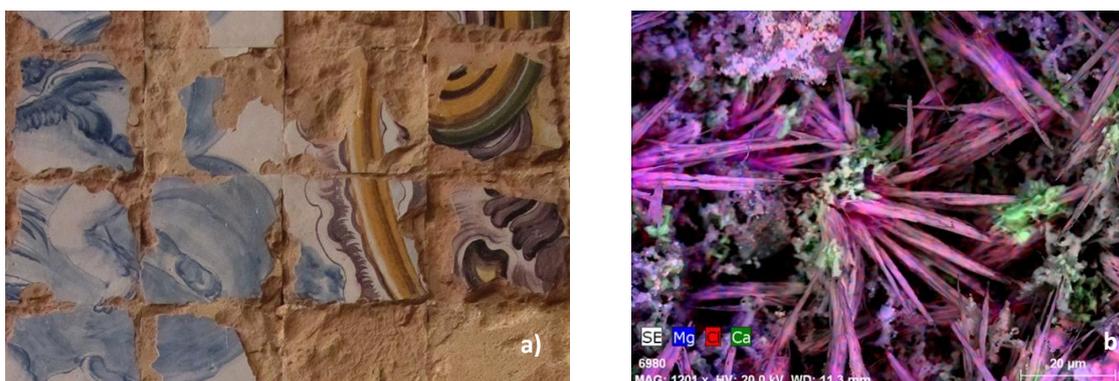


Figura 4.21: a) Pormenor da perda de vidro e desagregação alveolar da chacota [Imagem: L. Esteves, Sé de Setúbal. Data da inspeção: novembro/2014]; b) mapa de análise elemental EDS do cloreto de magnésio sobreposto a imagem SEM.

#### 4.2.8 A degradação de azulejos de Coimbra

Os azulejos de produção coimbrã foram especificamente contemplados neste estudo para tentar reconhecer eventuais diferenças no comportamento *in situ* relativamente à produção de Lisboa. Foram inspecionados três edifícios em Viseu com diferentes níveis de deterioração: I/3 (Capela N<sup>a</sup> Sr<sup>a</sup>. dos Remédios), mostrava somente deterioração nos azulejos por proximidade à pia de água benta (Fig. 4.22); I/4 (Igreja da Ordem 3<sup>a</sup> de S. Francisco), com degradação localizada no topo dos painéis, possivelmente devido a infiltrações ou decorrente de materiais usados numa intervenção anterior; I/5 (Sé), com degradação generalizada. Nos dois primeiros casos o sal identificado foi o cloreto de sódio, sendo a Sé de Viseu o caso mais preocupante pela presença conjunta dos sulfatos de magnésio e cálcio.

De forma geral, a degradação regista-se ao nível da superfície e caracteriza-se pela perda de vidro com chacota aderente. Para além das marcas impressas pelo destacamento em mosaico, os azulejos com perda quase total de vidro apresentam também exfoliação na superfície cerâmica. A perda de decoração faz-se a partir das arestas e também ao centro do azulejo. Nesta produção, foi também comum encontrar um craquelé muito denso e marcado.

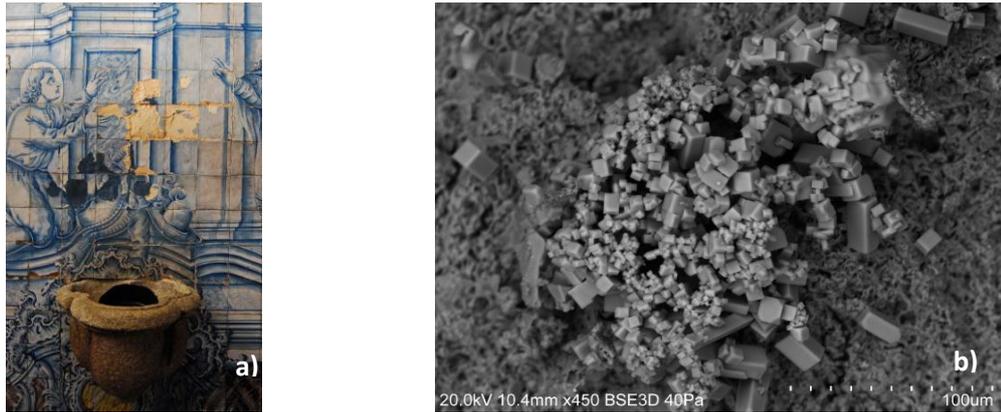


Figura 4.22: a) Azulejos com perda de vidrado associável à proximidade da pia de água benta [Imagem: L. Esteves, Igreja da Ordem Terceira de São Francisco, Viseu. Data da inspeção: junho/2014]; b) imagem SEM do verso de um fragmento colhido em a) onde se reconhecem cristais cúbicos de NaCl.

No caso da Sé de Viseu, a perda de vidrado e a desagregação da chacota ocorrem nas arestas, nas áreas junto aos vértices e ao centro (Fig. 4.23 e 4.24). O sulfato de cálcio e o sulfato de magnésio, associados ou isolados, foram os resultados obtidos em diferentes locais dos painéis. Embora encontrado a qualquer altura do revestimento, o sulfato de cálcio surgiu isolado até à cota aproximada de 50 cm de altura.



Figura 4.23: Perda de vidrado e chacota com incidência nos vértices e arestas [Imagem: L. Esteves, Batistério da Sé de Viseu. Data da inspeção: junho/2014].



Figura 4.24: Perda de vidrado a partir do centro [Imagem: L. Esteves, Batistério da Sé de Viseu].

A perda de decoração nos azulejos de Coimbra caracteriza-se quase sempre pelo destacamento de pequenos mosaicos com chacota aderente, coincidentes com o craquelé. A superfície, após perda de vidrado, fica com marcas impressas semelhantes a um entalhe (Fig. 4.25) correspondente a um craquelé como o ilustrado na figura 1.2c.

Quando a perda de vidrado se inicia ao centro, expõe quase sempre chacota lisa e no caso de craquelé do tipo 2, aparecem evidenciadas as marcas de uma antiga propagação para o interior da chacota, correspondente a um craquelé inicial de tipo 1 (Fig. 4.26).



Figura 4.25: Perda de vidrado em mosaico com chacota aderente. A superfície cerâmica evidencia o entalhe deste destacamento [Imagem: L. Esteves].

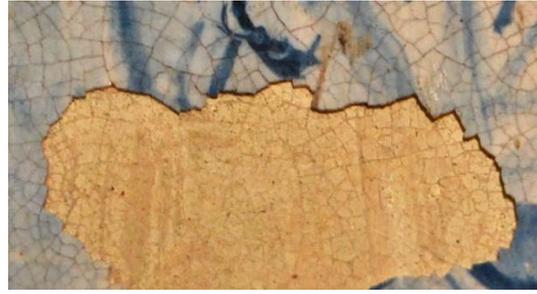


Figura 4.26: Perda limpa de vidrado ao centro. A chacota lisa evidencia o craquelé original do tipo 1 que se propagava para o interior do cerâmico [Imagem: L. Esteves].

Mesmo com a fragmentação do vidrado pelo craquelé é possível encontrar empolamentos nas áreas centrais dos azulejos (Fig. 4.27). O craquelé muito denso e fechado é frequentemente evidenciado por pequenas concreções salinas.

Nos azulejos de produção coimbrã, os danos na chacota provocados pela presença dos sulfatos de magnésio e de cálcio são extensos. A desagregação por exfoliação é acompanhada por crostas salinas entre camadas.



Figura 4.27: Perda da decoração, empolamentos e vidrado com craquelé denso [Imagens: L. Esteves].

Os sais, quando evidentes, surgem em eflorescências, concreção, pós destacados ou em crosta nas juntas, nas fissuras do vidrado e na chacota (Fig. 4.28 e 4.29).

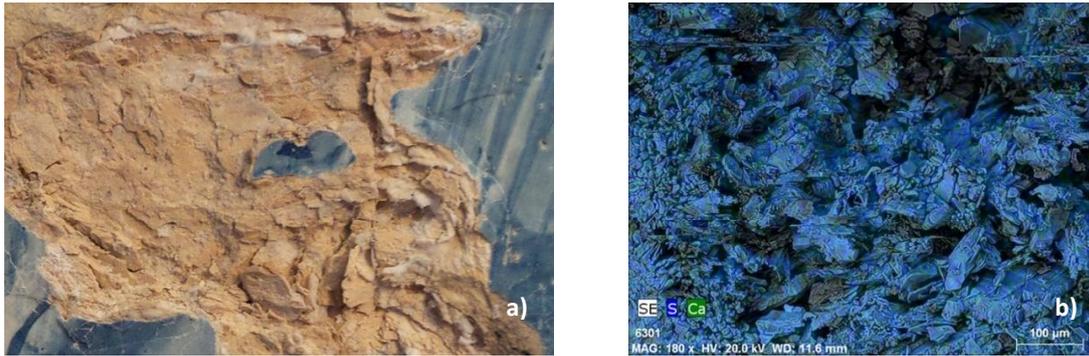


Figura 4.28: a) Delaminação da chacota por subflorescências [Imagem: L. Esteves]; b) mapa de análise elemental EDS sobreposta à imagem de uma área onde o sal predominante é o sulfato de cálcio.

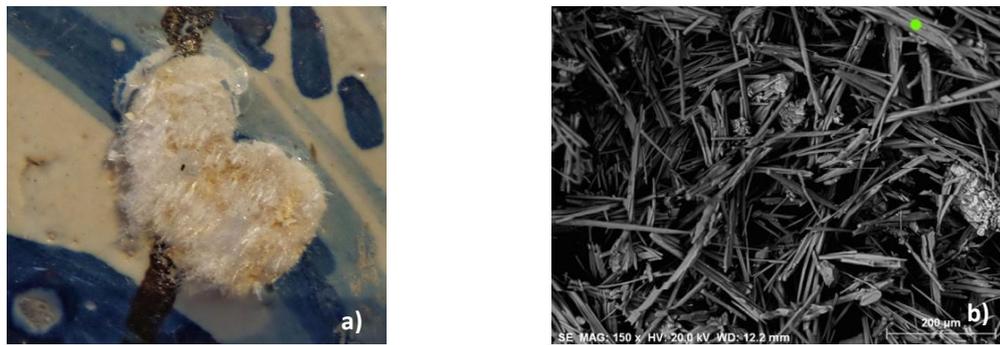


Figura 4.29: a) Eflorescências filamentosas e macias de sulfato de magnésio [Imagem: L. Esteves]; b) imagem SEM com seleção para análise pontual por EDS.

#### 4.2.9. Azulejos com danos sem sais associados

Foram registados cinco casos de azulejos com perda de vidro (três em interiores e os restantes no exterior) em que não foi detetado qualquer sal. Na varanda do Palácio Real de Caxias (L/11), os azulejos mostram acentuada perda de vidro a partir das arestas. Em alguns casos, a perda ao centro é coincidente com a presença de inclusões na chacota (Fig. 4.30). Era expectável encontrar-se cloreto de sódio pela proximidade com o mar, mas este só foi encontrado numa área circunscrita de maior deterioração em dois azulejos junto ao beirado do telhado. No restante conjunto não foram encontrados sais, quer porque tenham sido lavados pela chuva nos pontos de colheita, quer por a perda de vidro ter outras causas. No outro conjunto de exterior na varanda/miradouro do antigo Convento da Graça (L/9), a perda de vidro verifica-se predominantemente ao centro e de forma circular a partir de defeitos de fabricação (Fig. 4.31a). As chacotas destes painéis apresentam um grande número de inclusões. Em alguns casos, o empolamento em forma de cone (a que chamamos “em vulcão”), a partir dos poros, é semelhante à que ocorre nos azulejos da mesma época no Claustro do MNAz (L/5) (Fig. 4.31b). É também de notar manchas castanhas que delimitam os defeitos de fabricação e falhas de vidro, por vezes com correspondência em áreas que evidenciam a

perda de ligação vidro/chacota (Fig. 4.31c). No painel que reveste a fachada da varanda do Convento da Graça, semelhante a L/11, predomina a perda de vidro a partir das arestas, com maior incidência nas verticais. Em ambos os edifícios a degradação poderá estar relacionada com a maior humidificação dos conjuntos decorrente da exposição exterior e agravada pela inexistência de juntas.

A inacessibilidade ao painel para colheita de amostras não permitiu incluir neste grupo os azulejos do registo da fachada da Capela de Nossa Senhora da Paz, em Montemor-o-Novo (l/7), mas a degradação é semelhante. Também neste conjunto e nas falhas de vidro é possível identificar a presença de muitas inclusões na chacota.

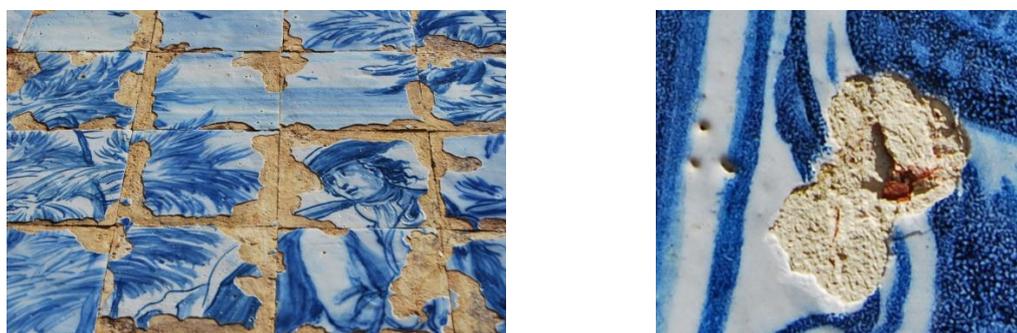


Figura 4.30: Perda de vidro a partir das arestas e, à direita, pequena inclusão na chacota com correspondência à perda de vidro e onde também se nota a delaminação da chacota [Imagens: L. Esteves, Palácio Real de Caxias. Data da inspeção: junho/2014].

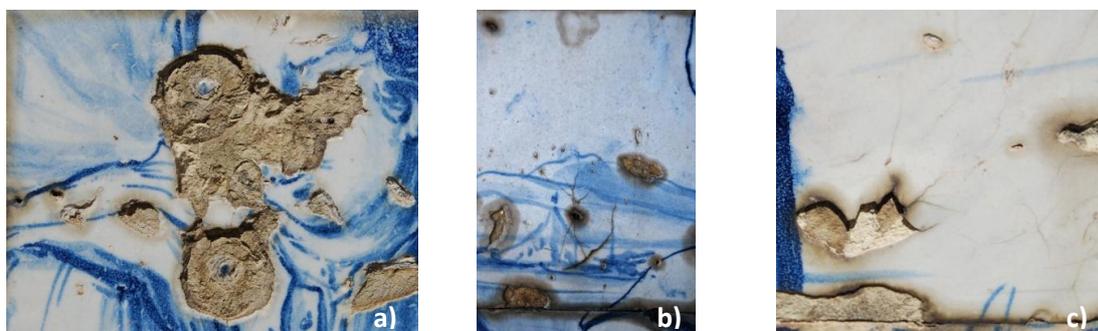


Figura 4.31: a) Perda de vidro circular e ao centro; b) empolamento em forma de vulcão a partir de um poro; c) manchas castanhas (de origem biológica?) que delimitam poros e onde é perceptível a perda de ligação vidro/chacota [Imagens: L. Esteves, Antigo Convento da Graça, Lisboa. Data da inspeção: julho/2012].

Embora os painéis de exterior estejam sujeitos à lavagem pelas águas pluviais e possa ser essa uma causa para não ter sido encontrada qualquer espécie salina, a verdade é que também foram encontrados casos no interior dos edifícios. O frontal de altar da nave da Capela das Albertas do MNAA (L/6) é exemplo disso. A perda de vidro parece ocorrer limpa de chacota e a perda na ligação vidro/chacota é bem evidente nas periferias do vidro remanescente

(Fig. 4.32a). Um outro caso é o de alguns azulejos existentes numa cota alta do revestimento do Claustro do MNAz (L/5). Aqui, a perda de decoração é feita pela separação parcial do vidro/chacota e é numa camada fina mais abaixo na chacota que ocorre o destacamento e se evidencia a lisura da chacota (Fig. 4.32b). Por fim, na Sacristia da Sé de Viseu (I/5), encontrou-se um azulejo cuja perda de vidro ocorre ao centro, a partir de defeitos de fabricação por enrolamento e onde também não foram encontrados sais associados (Fig. 4.32c). Os empolamentos existentes mostram a deformação da camada vítrea devido a um craquelé muito fechado e denso que não é evidente nas imagens.



Figura 4.32: Perda de vidro em azulejos de interior sem sais associados. a) frontal de altar da Capela das Albertas, MNAA (Data da inspeção: setembro/2014); Claustro, MNAz (data da inspeção: julho/2014); Sacristia da Sé de Viseu (Data da inspeção: junho/2014) [Imagens: L. Esteves].

### 4.3. Considerações finais

Foram identificados sais solúveis e um muito pouco solúvel (o gesso) em quase todos os conjuntos inspecionados. A maioria não evidenciava eflorescências, excetuando os casos em que se detetou cloreto de sódio, trona ou sulfato de sódio e, em muito menor escala, sulfato de magnésio. Os restantes sais eram menos visíveis por apenas terem sido encontrados no interior da chacota.

A atribuição do dano à presença de sais, e em particular à causa do dano inicial, não pode ser comprovada apenas por inspeções pontuais como as realizadas, uma vez que não contemplam o fator da passagem do tempo. Reconhece-se, portanto, que a presença de sais pode ser circunstancial. No entanto, a recorrência de uma classe de danos associada sempre, ou quase sempre, ao mesmo sal, sugere fortemente a existência de uma relação causal. Mas, ao averiguar causas e efeitos, convém também distinguir entre as ações que podem desencadear processos patológicos num azulejo são e as ações essencialmente oportunistas que necessitam, por exemplo, de áreas de evaporação causadas por outros processos, para então propagar o dano já estabelecido.

A detecção de cinco casos de destacamento do vidro em curso sem que fosse encontrado qualquer sal sugere a existência de mecanismos de danos que não necessitam da ação das cristalizações de sais solúveis. Os dois casos de eflorescências de sulfato de cálcio, associado ou não ao sulfato de sódio, sem danos visíveis, implicam também que a presença de um qualquer sal não é causa suficiente de degradação, como já tinha sido notado por outros autores [Mimoso e Pereira, 2011]. Ao problema interpretativo soma-se o facto de se estar em presença de azulejos de variada cronologia, fabricados com materiais e parâmetros de cozedura diferentes, que podem ter sido sujeitos a condições diferentes e até variáveis (como exemplifica o caso da Capela de Nossa Senhora dos Remédios em Peniche) durante os vários séculos em que permaneceram integrados arquitetonicamente.

Embora tendo em mente as reservas anteriores, as inspeções realizadas permitiram associar ao sulfato de cálcio danos por desagregação da chacota. A exfoliação ocorre em profundidade, nas arestas e nos vértices, e em toda a espessura do azulejo, levando à rotura do vidro nas zonas de deformação do cerâmico. Mais raramente foi encontrado sulfato de cálcio sob vidros empolados, em áreas com correspondência a poros do vidro que estabelecem uma ligação entre a chacota e o exterior, permitindo a evaporação da humidade e eventuais cristalizações. O sulfato de cálcio surgiu combinado com todas as espécies salinas, mas com maior associação ao sulfato de magnésio.

O sulfato de magnésio surgiu sempre em conjunto com o sulfato de cálcio, correspondendo esta associação a uma maior intensidade de danos encontrada ao nível da chacota e da perda de vidro.

Ao cloreto de sódio, o segundo sal mais encontrado, as inspeções permitiram associar danos que ocorrem sobretudo ao nível do vidro. Foi encontrado na interface vidro/chacota, em frentes de destacamento e na chacota exposta após perda de vidro. A morfologia das cristalizações é diversa, podendo ocorrer em qualquer zona do azulejo.

A trona foi o terceiro sal mais encontrado. Surge referenciada em bibliografia, juntamente com o cloreto de sódio e o sulfato de cálcio, como um dos minerais predominantes na orla marítima, mas desconhecem-se os seus efeitos [Zezza e Macri, 1995]. Os danos encontrados nos azulejos onde ocorria são ao nível do vidro, que se destaca sem chacota aderente, permanecendo esta lisa e inalterada. É comumente encontrada em exuberantes eflorescências, muito brancas, macias e de fraca aderência à chacota, mas também em concreções duras e densas.

Os estudos da pedra apontam os sulfatos como um dos tipos de sal mais frequentemente encontrados, sendo o de sódio considerado mais danoso pela formação de subflorescências [Ludovico-Marques e Chastre, 2012; El-Gohary, 2011; Coussy, 2006]. Nos azulejos, este sal só

foi encontrado isoladamente em três casos. Os danos associados não se revelaram tão significativos quanto os dos sais anteriores. Ocorrem com mais frequência ao nível do vidrado e as eflorescências, sob a forma pulverulenta de fina granularidade, surgem nas juntas, falhas de vidrado e craquelé.

Num mesmo azulejo, a perda de vidrado revela-se sempre um processo sequencial, cuja propagação em fases é evidente. No entanto, ao contrário do que seria de esperar, a chacota exposta onde a evaporação é facilitada nem sempre corresponde a uma área de cristalização preferencial e as cristalizações tendem a concentrar-se na proximidade do vidrado remanescente. Esta acumulação periférica, possivelmente resultante do fato de ser a última zona a secar dada a proximidade do vidrado que impossibilita a evaporação e onde, portanto, se concentra o sal, cria nova frente de destacamento com perfil paralelo ao da perda anterior, progressivamente maior, até à perda total, sem afetar notavelmente a chacota anteriormente exposta.

O destacamento do vidrado a partir das arestas é a forma mais comum. Duas hipóteses explicativas podem ser avançadas: porque é o local onde as arestas estão expostas à evaporação; ou porque a expansibilidade hídrica causa uma pressão significativa entre azulejos contíguos, cujo resultado é um dano inicial com rotura do vidrado [Mimoso, 2011].

Os vértices também surgem como um dos locais mais sujeitos à degradação. É um local de dano comum quando estão presentes o sulfato de cálcio, o sulfato de magnésio e o sulfato de sódio, ocorrendo por vezes simultaneamente em dois, três ou quatro azulejos confluentes num mesmo ponto.

Todos os vidrados evidenciam defeitos de fabricação, uns em maior número do que outros, mas com maior incidência na produção do século XVII. Embora tenham sido encontrados danos que lhes estavam associados (figuras 6A e 6B) não é, em geral, possível afirmar que sejam locais onde o dano se tenha iniciado de maneira preferencial. No entanto, os azulejos manufaturados com técnicas de produção deficientes, reveladas pelo zonamento da chacota (resultante da má amassadura da pasta) ou pela presença de inclusões de grandes dimensões, podem favorecer a ocorrência de descontinuidades e vazios no interior que propiciam o dano ou aumentam as suas consequências.

Os azulejos de Coimbra parecem evidenciar maior propensão para a degradação do que os da produção de Lisboa. Esta resposta à ação de agentes externos parece estar relacionada com deficiências no processo de fabricação (temperatura de cozedura) ou com pastas de composição diversa. A ocorrência de craquelé é comum (pouco frequente nos azulejos contemporâneos de produção lisboeta) e a queda de vidrado a partir das arestas e vértices dá-

se em mosaico com uma porção de chacota aderente, sugerindo uma rotura propiciada pela expansibilidade hídrica a cujas tensões o material cerâmico não resiste.

A qualidade da fabricação, entendida como a capacidade de resistir a agressões degradativas, surge, assim, como fator de influência cuja consideração é indispensável ao entendimento do comportamento dos azulejos na presença de sais solúveis.

# Capítulo 5

## Amostras estudadas e caracterização

---

### 5.1. Amostras usadas no ensaio de envelhecimento salino

Foram selecionados 26 azulejos com datas de produção compreendidas entre os séculos XVII e XIX, agrupados por formas de degradação prévia semelhantes e predominantes e sistematizados em três grandes grupos de acordo com a época de produção<sup>22</sup> (Tabela 5.1.1).

Num contexto de obra, detetaram-se formas típicas na perda de vidro: a) começando nas arestas, com tendência a progredir para o centro; b) iniciando-se ao centro, propagando-se no sentido das arestas; c) junto aos vértices, com prolongamento segundo as arestas; e d) em poros e outros defeitos de fabrico, que se pretendeu representar nas amostras de ensaio. Partindo de algumas destas formas típicas, foi usado um código alfanumérico para identificação, correspondendo as letras à degradação apresentada pelo azulejo:

- C – vidro com craquelé demarcado;
- Pc – falhas de vidro nas arestas com progressão para o centro;
- Cp – falhas de vidro no centro com progressão para as arestas;
- B – bom estado de conservação, embora apresente algum craquelé e pequenas falhas;
- F – vidro pardo atribuível a uma formação deficiente da estrutura amorfa;
- EMP – vidro com sinais de separação da chacota (empolamento).

Incluíram-se no grupo três azulejos de Coimbra do século XVIII, cuja produção aparenta menor resistência aos agentes de degradação pretendendo-se testar essa noção. Uma das amostras de Coimbra, B2, é composta por dois fragmentos (A e C) pertencentes a painéis diferentes mas presumivelmente da mesma produção. Nos azulejos de produção de Lisboa foi utilizada a mesma solução por falta de uma unidade inteira no caso da amostra B4.

Foram escolhidos três azulejos de espiga do período de produção 1620-1670 presumivelmente provenientes do mesmo revestimento (referenciados como C2, C3 e C4) por apresentarem níveis diferentes de craquelé. Através destas amostras pretendeu-se verificar o

---

<sup>22</sup> As datações foram estabelecidas pelo Dr. Alexandre Pais do Museu Nacional do Azulejo com base em cronologias conhecidas e experiência própria.

comportamento, nos ensaios de envelhecimento, de azulejos idênticos com diferentes graus de degradação anterior.

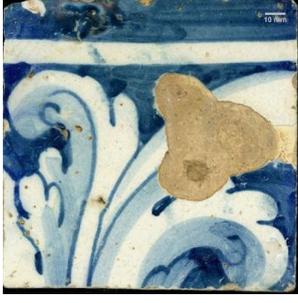
Dois azulejos, Pc3 e EMP1, evidenciavam colonização biológica e extensas falhas de vidrado, talvez resultantes da sua provável aplicação em exterior.

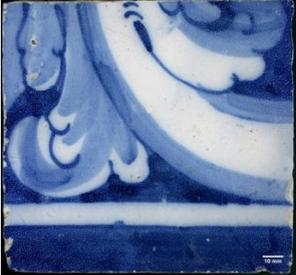
A opção pelo uso de azulejos históricos e o facto de os ensaios serem necessariamente destrutivos não nos permitiram basear a campanha experimental num mesmo número de azulejos com idêntica degradação por cada período de produção. Na tabela 5.1 estão representados os azulejos utilizados nos ensaios, agrupados por períodos de produção, com identificação alfanumérica.

Tabela 5.1: Azulejos estudados sistematizados por época de produção.

Ref <sup>a</sup> .	Cronologia	Observação da superfície	Figuras
C1	1630-1640 Lisboa	Craquelé evidente e pequenas falhas de vidrado nas arestas.	
Cp1	1620-1670 Lisboa	Falhas de vidrado ao centro e arestas. Várias linhas de fissura nas arestas com prolongamento para a chacota. Vidrado pouco brilhante, com craquelé e algum desnível entre as respetivas tesselas.	
C5	1620-1670 Lisboa	Craquelé muito evidente.	

B1	1620-1670 Lisboa	Bom estado de conservação. Duas linhas de fissura nas arestas que se prolongam para a chacota.	
C2	1620-1670 Lisboa	Algum craquelé e linhas de fissura nas arestas. Falhas de vidrado nas arestas.	
C3	1620-1670 Lisboa	Craquelé denso evidenciado pela coloração negra. Falhas de vidrado a partir das arestas.	
C4	1620-1670 Lisboa	Craquelé denso, mas mais aberto e evidenciado que no provete anterior.	
B7	1620-1670 Lisboa	Bom estado de conservação. Apresenta apenas defeitos de fabricação (fendas).	

Cp2	1650-1690 Lisboa	Falhas de vidro com maior predominância ao centro. Camada vítrea mate.	
C7	1690-1710 Lisboa	Craquelé e linhas de fissura bem evidenciadas. O centro evidencia uma pequena área com empolamento.	
C10	1700-1720 Lisboa	Algum craquelé e falha de vidro na aresta possivelmente provocada pela ação mecânica exercida no levantamento.	
Cp4	1700-1720 Lisboa	Falha de vidro de grande dimensão ao centro.	
Pc2	1700-1720 Lisboa	Falhas de vidro a partir das arestas.	

B6	1700-1720 Lisboa	Bom estado de conservação.	
EMP2	1700-1720 Lisboa	Falhas de vidrado a partir das arestas e empolamento do vidrado.	
C6	1710-1740 Lisboa	Craquelé e fissuras no vidrado.	
Pc1	1700-1750 Coimbra	Falha de vidrado a partir da aresta de fratura. Craquelé pouco evidenciado e grande número de poros.	
C11	1700-1750 Coimbra	Craquelé evidente mas ainda com pequena abertura. Grande número de poros e uma fenda de fabrico no interior da área vidrada.	

Pc3	1750-1780 Lisboa	Falhas de vidro a partir das arestas. Chacota com vestígios de bio colonização.	
EMP1	1750-1780 Lisboa	Falhas de vidro a partir das arestas e empolamento do vidro.	
Cp3	1760-1780 Lisboa	Falha de vidro ao centro coincidente com uma inclusão na chacota.	
B2	1760-1780 Coimbra	Bom estado de conservação. Craquelé pouco evidente.	
B4	1780-1800 Lisboa	Bom estado de conservação.	
C9	1790-1820 Lisboa	Alguns craquelés evidentes, especialmente nas áreas pintadas de cor amarela.	

F1	1790-1820 Lisboa	Vidrado com pigmentação acastanhada e algumas falhas de vidrado a partir das arestas.	
C8	1790-1820 Lisboa	Superfície com craquelé.	

### 5.1.1. Caracterização química-mineralógica

#### i) Vidrado

Os resultados semi-quantitativos da composição dos vidrados (wt.%) obtidos por análise EDS estão representados na tabela 5.2 para fins comparativos.

Como seria de esperar, tratando-se de vidrados plúmbicos, os teores mais altos correspondem ao silício e chumbo. Expressos em termos de óxidos, o teor de  $\text{SiO}_2$  medido varia entre 29,0 % e 49,8 % para os azulejos de Lisboa e entre 28,9 % e 40,2 % para os de Coimbra.

A variação de  $\text{PbO}$  para a produção de Lisboa é entre 23,7 % e 49,2 % e para a produção do norte, obtiveram-se valores entre 30,1 % e 52,8 %. Os primeiros azulejos da produção de Coimbra do século XVIII (Pc1, C11) são os que apresentam maior teor de  $\text{PbO}$  e o valor mais alto, obtido no azulejo C11, é coincidente com o mais baixo teor de  $\text{K}_2\text{O}$ . Os elevados teores deste composto estão em conformidade com as superfícies muito brilhantes dos azulejos deste centro de produção, comparativamente com as de Lisboa. A maior presença de  $\text{PbO}$  nos vidrados de Coimbra foi também observada por Vieira Ferreira et al [2015a].

$\text{K}_2\text{O}$  varia entre 3,5 % e 12,3 % (Lisboa) e nos exemplares de Coimbra registaram-se valores mais baixos, de 3,9 % a 6,2 %.

Embora a cor e a heterogeneidade das chacotas do século XVII tornem difícil a obtenção de um bom vidrado branco, verifica-se no entanto o emprego de menores teores de  $\text{SnO}_2$  como opacificante (4,1 % a 7,2 %). Na totalidade das amostras de Lisboa  $\text{SnO}_2$  varia entre 3,5 % e 10,9 %. Ainda que as chacotas de Coimbra apresentem homogeneidade e cor clara, é nesta

produção que o estanho tem maior aplicação (8,7 % a 11,3 %). Entre os séculos XVIII e XIX dá-se um acréscimo de concentração deste opacificante o que poderá estar relacionado com a cor avermelhada do suporte cerâmico. Não foram obtidos valores para o estanho em três azulejos mas a sua presença pode ser confirmada através de espectros de XRF (Fig. 5.1).

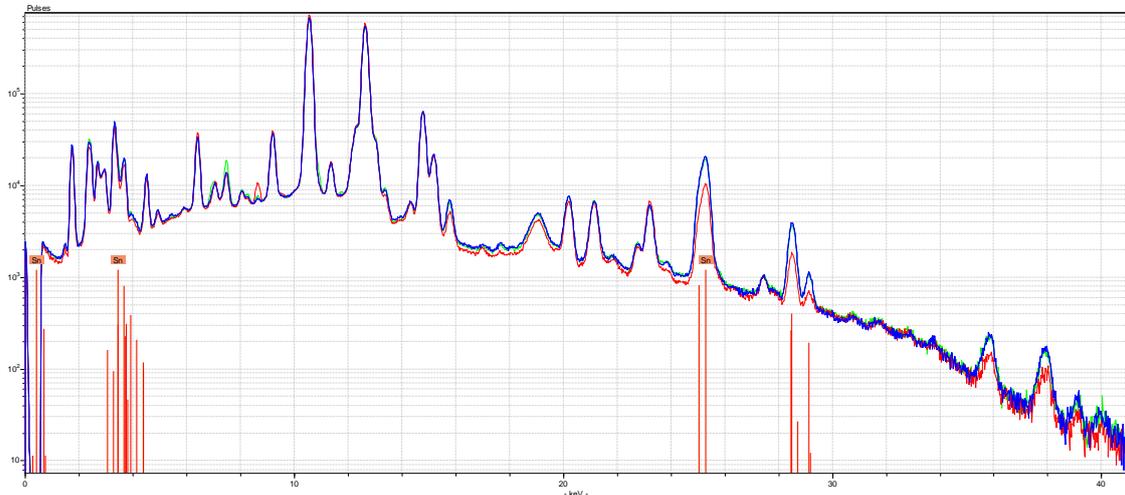


Figura 5.1: Espectro de XRF do vidrado branco com os picos de estanho nos azulejos C5 (vermelho), C6 (azul) e C7 (verde).

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varia entre 4,4 % e 7,4 % (Lisboa). Nos exemplares de Coimbra obtiveram-se valores mais baixos entre 2,7 % e 5,2 %.

Os teores de MgO mais frequentes obtidos nas amostras de Lisboa variam entre 0,1 % e 0,8 %. Contudo, uma das amostras (Cp1) difere do conjunto com o teor de 1,8 %. Nos exemplares de Coimbra, os valores obtidos são sempre altos, com variação entre 0,5 % e 1,2 %, facto que se admite poder estar relacionado com a composição das chacotas utilizadas serem mais ricas em magnésio (com dolomias e/ou margas dolomíticas) comparativamente a Lisboa (calcários e/ou margas calcíticas). Esta hipótese é confirmada pelos teores de CaO em Lisboa (entre 0,9 % e 4,9 %) serem mais elevados do que nas amostras de Coimbra (sem cálcio ou com valores de 2,1 % e 2,6 % numa das amostras).

ZnO foi detetado na composição do vidrado de quatro azulejos do século XVII três dos quais com amarelo na decoração. O outro exemplar é um dos azulejos da espiga. O cobre encontrado na composição do vidrado do azulejo de Coimbra B2A não deverá representar um traço composicional mas apenas contaminação pelo pigmento verde utilizado na pintura do mesmo azulejo.

Tabela 5.2: Composição química do vidro (análise semi-quantitativa) de 27 azulejos, agrupados e distribuídos evolutivamente por períodos de produção dos séculos XVII, XVIII e XIX (wt%., normalizado a 100%).

Datação	Amostras	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	SnO <sub>2</sub>	PbO	CuO	Pb/Si
1620-1710	C1	3,4	0,5	5,2	31,2	3,5	2,3	-	0,9	-	6,9	46,1	-	1,5
	Cp1	2,8	1,8	5,8	39,3	9,1	4,9	-	1,1	2,8	6,5	25,8	-	0,7
	C5	1,9	0,8	5,5	37,1	11,7	2,4	0,1	0,9	1,5	nd	38,4	-	1,0
	B1	4,1	0,8	6,1	38,0	5,4	2,0	-	1,2	1,8	4,4	36,4	-	0,9
	C2	2,9	0,6	5,2	36,3	7,0	1,5	-	0,9	-	6,6	39,1	-	1,1
	C3	2,6	0,6	5,5	40,4	6,3	2,4	-	1,1	-	4,1	37,0	-	0,9
	C4	3,3	0,8	5,7	43,7	5,2	1,8	0,0	0,9	-	3,5	35,1	-	0,8
	B7	3,0	0,4	7,4	46,0	11,4	2,0	0,4	0,8	-	5,0	23,7	-	0,5
	Cp2	1,1	0,5	4,7	49,8	8,6	4,0	-	0,6	-	7,2	23,7	-	0,5
	C7	1,4	0,4	6,1	39,6	12,3	3,2	0,1	0,9	-	nd	36,0	-	0,9
1700-1800	C10	3,2	0,1	7,0	42,6	9,6	2,9	0,1	1,1	-	7,9	25,5	-	0,6
	Cp4	2,6	0,4	5,6	37,6	4,8	1,0	-	0,7	-	7,0	40,3	-	1,1
	Pc2	3,0	0,2	6,4	42,3	8,8	1,4	-	0,5	-	7,3	30,0	-	0,7
	B6	2,9	0,2	6,7	41,5	10,2	1,6	0,4	0,6	-	8,7	27,3	-	0,6
	EMP2	3,6	0,4	6,4	47,6	7,2	2,4	0,4	0,8	-	6,7	24,6	-	0,6
	C6	1,9	0,1	6,4	43,9	9,8	2,5	0,2	0,9	-	nd	34,4	-	0,8
	Pc1*	1,8	0,7	3,3	31,0	6,4	-	-	-	-	9,7	47,2	-	1,5
	C11*	2,2	0,5	2,7	29,0	3,9	-	-	0,3	-	8,7	52,7	-	1,8
	Pc3	3,3	0,4	6,5	36,3	10,8	2,6	-	0,5	-	6,9	32,7	-	0,9
	EMP1	3,9	0,4	5,2	37,0	6,3	1,7	-	0,4	-	6,4	38,8	-	1,1
	Cp3	3,0	0,5	7,1	44,0	11,4	0,9	0,3	0,8	-	6,5	25,6	-	0,6
	B2C*	4,4	1,1	4,9	40,2	5,1	2,1	-	0,9	-	11,3	30,1	-	0,8
	B2A*#	3,9	1,2	5,2	36,7	6,2	2,6	-	0,8	-	9,8	32,9	0,8	0,9
	B4	3,5	0,4	5,9	38,4	6,4	1,4	-	0,5	-	11,0	32,5	-	0,9
1790-1820	C9	2,2	0,1	5,2	33,2	8,0	-	-	0,6	-	10,9	40,0	-	1,2
	F1	2,5	0,6	5,5	42,6	10,4	2,0	-	0,5	-	8,0	27,8	-	0,7
	C8	3,1	0,1	4,4	28,8	4,7	0,9	-	0,4	-	8,4	49,2	-	1,7

Os resultados permitiram agrupar e caracterizar os exemplares de Coimbra pelos elevados teores de MgO, SnO<sub>2</sub> e PbO e menores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de CaO.

Os dois azulejos do séc. XVII (Cp1 e Cp2) que mostram fragilidade e superfície mate apresentam em comum baixos teores de PbO e altos teores de CaO. Cp2 é o azulejo que regista maiores diferenças composicionais relativamente aos valores obtidos nos restantes azulejos do mesmo século.

No último grupo de azulejos (1790-1820) F1 distancia-se composicionalmente dos restantes. O resultado obtido para B4, por outro lado, integra-o neste grupo.

## ii) Chacota

A tabela 5.3 contém os resultados obtidos por análise EDS, de alguns provetes, de duas zonas diferentes das chacotas: uma mais próxima da interface e outra mais afastada. As diferenças de teores encontradas estão relacionadas com a interação com o vidro durante a cozedura e por isso, os valores utilizados na discussão seguinte referem-se às áreas mais afastadas da interface.

As análises composicionais das chacotas revelam a percolação do chumbo em toda a sua espessura, resultado da porosidade e da interação do vidro e com a chacota durante a cozedura [Molera et al., 2001a; Coroado e Gomes, 2003]. Cp2 e Cp3 foram as exceções ao não se ter detetado PbO na área mais afastada da interface.

As análises revelaram, para o centro de produção de Lisboa, elevados teores de CaO que variam entre 27,2 % e 50,2 %, acompanhado do menor teor de SiO<sub>2</sub> (27,7 % - 41,4 %) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7,3 % - 15,6 %).

A produção de Coimbra é pobre em CaO (24,0 % - 30,2 %) sendo SiO<sub>2</sub> o maior componente com teores que variam entre 34,0 % e 42,6 % e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 15,9 % e 17,3 %. A maior presença de MgO diferencia esta produção da de Lisboa [Vieira Ferreira et al., 2015a] resultado da abundância local de dolomias e/ ou margas dolomíticas.

Tabela 5.3: Composição química da chacota por EDS com duas zonas de observação agrupados e distribuídos evolutivamente por períodos de produção dos séculos XVII, XVIII e XVIII-XIX, em wt.%. As colunas com o símbolo + e a cinzento correspondem às zonas mais próximas da interface; os valores nas colunas com símbolo ++ são de áreas mais afastadas da interface.

Amostras	Na <sub>2</sub> O		MgO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		SiO <sub>2</sub>		K <sub>2</sub> O		CaO		TiO <sub>2</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		PbO		Cl		S		P	
	*	**	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++	*	**	+	++
<b>C1</b>	1,1	1,0	1,8	2,5	9,9	10,4	43,1	31,6	2,0	2,2	28,3	41,0	1,0	1,0	5,9	6,1	7,1	4,3						
<b>Cp1</b>	2,2	1,6	3,4	0,8	11,1	11,3	32,6	28,9	1,3	0,5	39,8	46,0	1,1	0,9	5,6	5,6	3,0	1,4						
<b>C5</b>	1,2	1,0	1,7	1,7	6,7	10,0	25,3	27,2	1,6	1,9	51,8	48,5	0,7	0,6	6,1	6,2	5,0	2,9						
<b>C2</b>	1,8	3,7	1,5	2,1	10,9	15,5	43,5	39,3	2,7	2,7	28,6	28,4	0,9	0,8	6,3	5,6	4,1	2,0						
<b>C3</b>	1,5	1,3	1,8	2,1	17,4	13,4	31,6	31,1	2,1	1,6	35,7	40,0	0,6	0,7	7,3	6,9	6,9	3,0						
<b>C4</b>	2,8	1,5	1,7	2,1	15,4	12,8	43,2	33,7	8,0	2,3	22,5	36,4	0,6	1,0	3,7	6,8	2,2	3,1						
<b>Cp2</b>	1,1	1,5	3,2	2,5	9,2	11,3	31,1	28,4	0,9	3,9	46,3	46,8	1,1	0,6	4,8	3,8	1,2	nd	0,7					0,4
<b>C7</b>	1,7	1,6	2,5	2,6	9,1	8,8	24,5	27,7	1,3	1,1	47,4	46,3	0,7	0,6	7,5	6,7	5,4	4,6						
<b>C10</b>	1,3	1,2	1,7	1,9	7,8	8,9	25,7	28,2	1,5	1,6	52,9	48,6	0,5	0,6	4,9	6,5	3,6	2,4	0,2	0,1		0,1		
<b>C6</b>	0,9	0,7	2,6	3,0	6,9	7,3	46,0	41,4	1,1	1,2	32,8	41,2	0,5	0,6	4,7	4,7	4,4	5,4						
<b>C11*</b>	1,9	0,9	3,7	4,1	17,1	17,3	34,6	34,0	3,6	2,8	23,9	30,2	0,7	0,8	4,1	4,8	10,4	5,2						
<b>EMP1</b>	1,1	0,9	2,2	2,3	9,2	8,6	33,1	28,1	1,5	1,4	43,9	49,8	0,8	3,0	4,8	4,0	3,5	0,7		0,8		0,5		
<b>Cp3</b>	1,5	1,1	3,3	2,6	11,0	8,9	30,6	30,5	1,7	1,0	42,4	49,2	0,8	1,0	5,4	4,7	3,0	nd		0,6		0,4		0,4
<b>B2C*</b>	1,9	0,9	5,2	6,1	18,5	17,1	39,7	37,8	4,1	2,0	13,0	28,0	1,3	0,9	6,8	6,0	1,5	0,2	1,0	1,1				0,8
<b>B2A*#</b>	1,5	1,4	3,8	3,4	17,5	15,9	39,0	42,6	5,2	5,0	23,6	24,0	1,1	1,4	4,0	4,2	4,2	2,6						
<b>C9</b>	1,8	1,6	1,8	1,9	14,3	15,6	38,2	39,5	4,1	3,1	25,6	27,2	0,9	1,1	7,3	8,2	5,9	1,9	0,2	0,1				
<b>F1</b>	1,5	1,0	3,1	2,3	11,6	8,8	27,7	29,5	1,0	0,7	42,8	50,2	1,0	0,8	6,5	5,0	2,7	0,7	1,4	0,9				0,6
<b>C8</b>	2,4	1,8	1,6	1,9	13,0	13,3	35,9	35,0	5,0	2,5	26,7	32,6	1,7	1,0	7,6	9,0	6,1	2,9	0,1					

Os carbonatos existentes na pasta eram transformados aquando da cozedura da chacota e na cozedura do vidrado já só deveriam existir óxidos de cálcio e magnésio bem como espécies neoformadas por contato. Um outro estudo realizado no LNEC mostrou que os azulejos ganhavam massa numa câmara de carbonatação e que nalguns casos os espaços intersticiais da chacota estavam preenchidos com carbonato de cálcio atribuível à percolação de água de cal proveniente dos suportes [Chaban et al., 2015]. Assim, a presença de um teor considerável de calcite na chacota poderá constituir um indicador da aplicação passada do azulejo em paredes húmidas, pelo que foi decidido determinar o teor de carbonatos nas chacotas de 12 azulejos por TGA/DTA (tabela 5.4). Considerando que a perda de massa está associada à presença de carbonatos adquiridos no contacto do azulejo à argamassa de assentamento, selecionou-se preferencialmente azulejos em bom estado inicial, tentando determinar aqueles cuja condição representasse uma particular resistência às ações degradativas. Este conjunto foi complementado com amostras em pior estado de conservação.

Tabela 5.4: Percentagem de carbonatos nas chacotas por TGA/DTA.

Amostras	Perda de massa (%)	Teor de carbonatos (%)
C2	6,24	14
B7	5,52	13
Cp2	10,10	23
C7	5,41	12
B6	11,42	26
C6	10,91	25
Pc1*	4,99	11
B2C*	1,32	3
B2A*#	2,28	5
C9	4,01	9
F1	6,24	14
C8	3,85	9

(\*Coimbra) (# usado no ensaio da água)

Os azulejos B6, C6 e Cp2 apresentaram maior perda percentual de massa e teor de carbonatos. Nos dois fragmentos de Coimbra (B2C, B2A) obtiveram-se os valores mais baixos o que poderá significar menor percolação de fluidos durante o período em que estiveram aplicados em obra e, portanto, condições externas mais propícias à boa conservação. Os azulejos mais modernos (C8 e C9) enquadram-se também na mesma classe.

Os valores mais elevados de 26 % e 25 % em teores de carbonatos correspondem a azulejos do mesmo período (B6 e C6) mas em diferentes estados de conservação iniciais. Os resultados sugerem que ambos foram sujeitos à percolação de fluidos provenientes do suporte, aos quais apenas B6 resistiu.

Os resultados da composição mineralógica de algumas chacotas por XRD constam da tabela 5.5. O quartzo, o principal constituinte das chacotas, está presente em todas as amostras. As outras formas cristalinas atribuíveis a componentes da pasta que ocorrem com mais frequência são a andradita e a leucita. A calcite, já referida atrás, deriva da carbonatação do óxido de cálcio e, eventualmente, da água de cal que tenha circulado no meio poroso. A anortite e a wollastonite formam-se da gelenite, e são definidas como formas cristalinas de alta temperatura [Cultrone et al., 2001]. A formação de diópsido, outra fase cristalina de temperatura alta (c.1000 °C), ocorre tipicamente quando a pasta contém dolomite [Cultrone et al., 2001] e neste caso encontra-se nas três amostras atribuíveis à produção de Coimbra e em quatro outros casos. A sanidina surge a temperaturas entre 1000 e 1100 °C e forma-se a partir da microclina [Cultrone et al., 2001].

Vieira Ferreira et al. [2015a] distinguem a produção de Coimbra do século XVII, da de Lisboa e Vila Nova de Gaia, pelo maior teor de diópsido e anortite. Os mesmos autores referem a inexistência de andradite na produção de Coimbra, mas este mineral foi encontrado no azulejo Pc1.

Os resultados obtidos na XRD parecem mostrar que alguns azulejos (C5, B1, B7, C7, Pc1, B4, C9 e C8) terão sido submetidos a temperaturas mais altas, pois a formação franca de wollastonite e anortite apenas foram detetadas acima de 1000 °C por Cultrone et al. [op. cit.]. Os mesmos autores detetaram a formação de sanidina (presente com elevado teor em C2) acima de 1000 °C e em condições de cozedura lenta.

Não foram detetadas formas cristalinas de alta temperatura nos azulejos F1 e Cp2 o que pode apontar para temperaturas de cozedura inferiores a 1000 °C.

A escapolite<sup>23</sup>, conhecida como um mineral de alteração dos feldspatos, foi detetada no azulejo C6 que sofreu danos significativos no ensaio de envelhecimento. A presença de uma só forma cristalina de alta temperatura (gelenite) poderá indicar que este exemplar terá sido cozido a uma temperatura próxima dos 900 °C).

---

<sup>23</sup> <http://www.minerals.net/mineral/scapolite.aspx>

Tabela 5.5: Composição mineralógica das chacotas por XRD. A referência Mg que surge com alguns valores corresponde à forma mineral magnesiânica. Os valores semi-quantitativos representam a % de cada fase em relação à totalidade das espécies cristalinas constantes da Tabela: Quartzo  $\text{SiO}_2$ ; Anortite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ; Diópsido  $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ ; Gelenite  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ ; Calcite  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ; Andradite  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ; Wollastonite  $\text{CaSiO}_3$ ; Muscovite  $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ; Leucite  $\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$ ; Sanidina  $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ ; Microclina  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ; Akermanite  $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ; Escapolite  $(\text{Na},\text{Ca})_4(\text{Al},\text{Si})_3\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{CO}_3,\text{SO}_4)$ ; Analcite  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_8$ ; Perovskite  $\text{CaTiO}_3$ .

Amostras	S-Q (%)															
	Quartzo	Anortite	Diópsido	Gelenite	Calcite	Andradite	Wollastonite	Muscovite	Leucite	Sanidina	Microclina	Akermanite	Akermanite-gelenite	Escapolite	Analcite	Perovskite
C5	13,6	-	-	43,0	25,9	-	8,2	-	5,6	-	-	-	-	-	-	3,9
B1	41,5	7,1	13,4	13,9	9,9 (Mg)	-	11,5	-	-	-	-	-	-	-	2,8	-
C2	19,1	19,4	22,0	9,6 (Mg)	8,0	1,6	-	-	2,1	18,2	-	-	-	-	-	-
B7	26,1	-	18,3 (Mg)	23,6	11,0	5,3	15,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cp2	12,1	-	-	-	27,4	5,5	-	-	-	-	16,0	40,0	-	-	-	-
C7	12,3	-	-	63,8	-	8,5	15,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C10	11,1	-	-	45,4	35,4	7,1	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Cp4	19,0	-	-	37,0	36,0	3,4	-	-	-	-	5,0	-	-	-	-	-
Pc2	13,5	-	-	54,3	24,8	5,9	-	-	1,6	-	-	-	-	-	-	-
B6	10,7	-	-	48,1	35,4	4,3	-	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-
C6	7,6	-	-	38,4	20,2 (Mg)	-	-	-	1,6	-	-	20,5	-	11,7	-	-
Pc1*	18,1	26,7	12,1	3,1 (Mg)	2,6	2,8	31,3	3,4	-	-	-	-	-	-	-	-
B2C*	15,7	45,3	32,0	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
B2A*#	28,5	43,9	17,5	4,6 (Mg)	-	-	-	-	5,4	-	-	-	-	-	-	-
Cp3	20,0	-	-	41,8	25,5	7,9	-	-	-	-	4,3	-	-	-	-	-
B4	24,5	36,2	13,7	8,7	8,6	-	6,9	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-
C9	25,3	30,4	29,5	5,2	7,6 (Mg)	0,9	-	-	1,2	-	-	-	-	-	-	-
F1	20,4	-	-	-	24,2	4,9	-	-	-	-	20,9	-	29,7	-	-	-
C8	22,2	26,5	17,8	7,0	5,1	1,0	-	-	-	-	20,4	-	-	-	-	-

### 5.1.2. Caracterização física

#### i) Vidrado

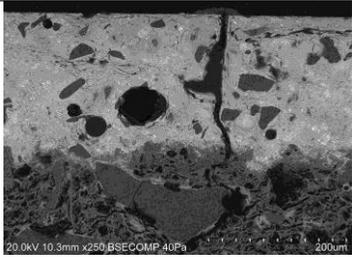
As observações por SEM mostram vidrados heterogêneos com a presença de bolhas de diferentes tamanhos e, exceto por pequenos grãos de sílica, mais ou menos limpos de inclusões. Esta técnica permitiu caracterizar tipos de craquelé que estão associados à perda de vidrado. O tipo 1 (ver p. 27) predomina no século XVII e é correspondente ao encontrado em obra onde se verifica com maior frequência a perda de vidrado com chacota agarrada. Nos dois últimos períodos encontraram-se os dois tipos de fissuração, mas com maior ocorrência do tipo 2 (Fig. 5.2).

A espessura do vidrado não deve servir como elemento de caracterização entre as diferentes produções já que depende inteiramente da fabricação, podendo variar de acordo com a viscosidade no momento da aplicação e do método de vidragem. É por isso que as variações de espessura são grandes e não distintivas dos diferentes séculos: séc. XVII, entre 100 e 620  $\mu\text{m}$ ; séc. XVIII, 390-890  $\mu\text{m}$ ; séc. XVIII-XIX, 290-620  $\mu\text{m}$  (tabela 5.6).

Período de produção 1620-1710



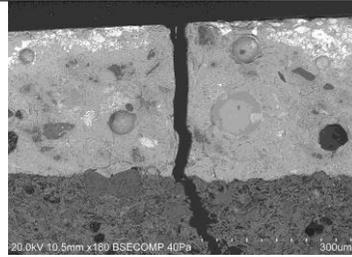
C1



Craquelé Tipo 1



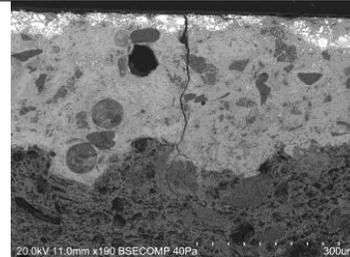
Cp1



Craquelé Tipo 1; 2



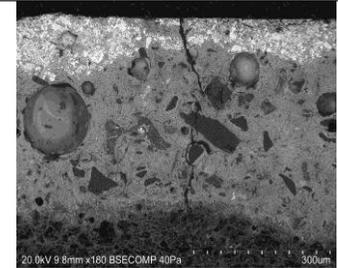
C5



Craquelé Tipo 1



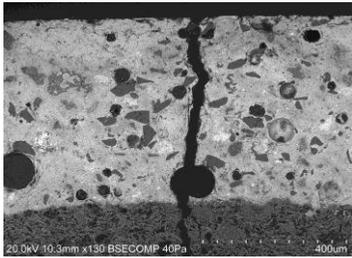
B1



Craquelé Tipo 1



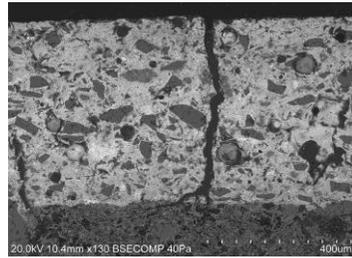
C2



Craquelé Tipo 1



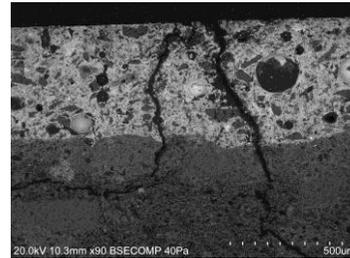
C3



Craquelé Tipo 1



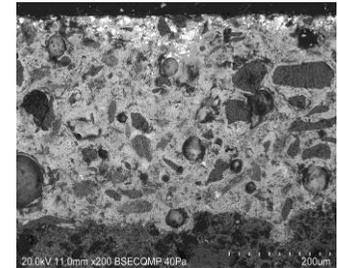
C4



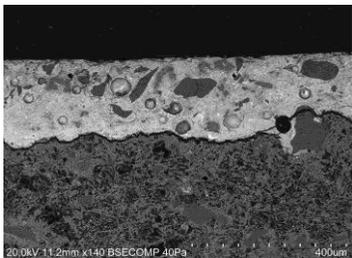
Craquelé Tipo 1



B7



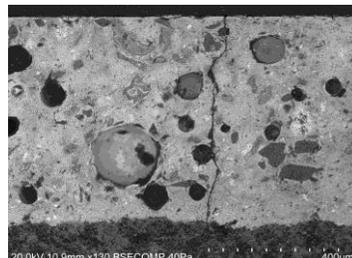
Cp2



Craquelé Tipo 2

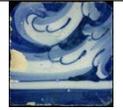


C7

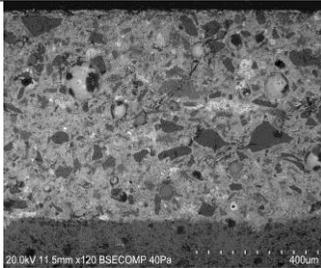


Craquelé Tipo 1

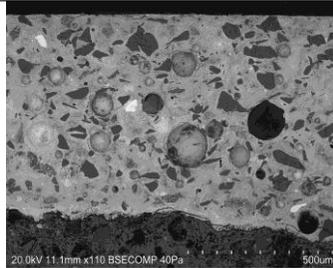
Período de produção 1700-1800



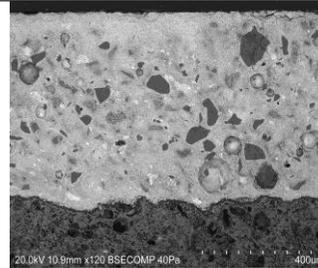
C10



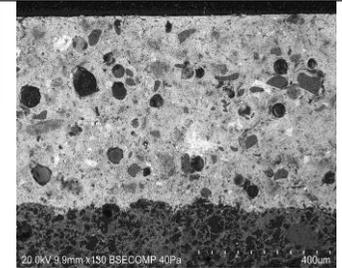
Cp4



Pc2



B6



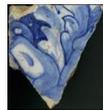
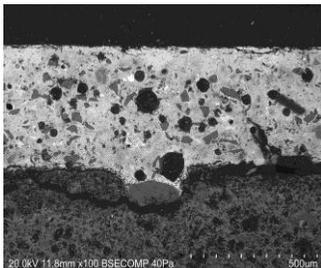
Craquelé Tipo 2; 1

Craquelé Tipo 2

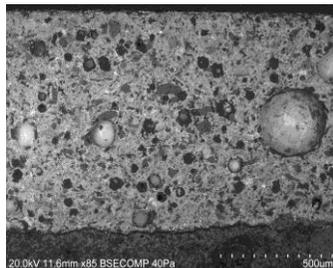
Craquelé Tipo 1



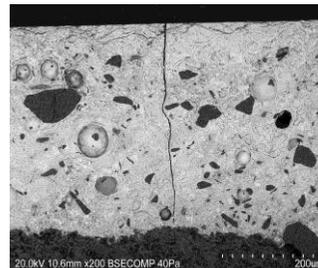
EMP2



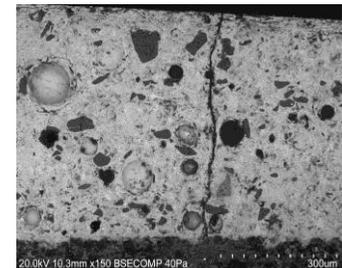
C6



Pc1\*



C11\*



Craquelé Tipo 2

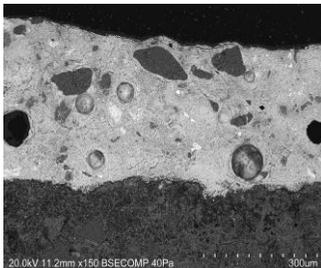
Craquelé Tipo 2

Craquelé Tipo 1

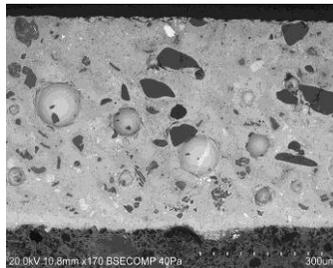
Craquelé Tipo 1



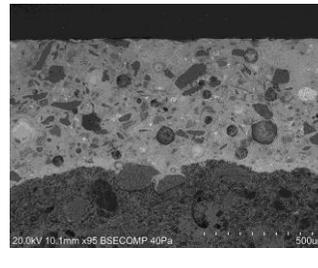
Pc3



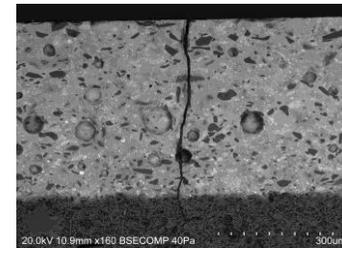
EMP1



Cp3



B2C\*



Craquelé Tipo 2

Craquelé Tipo 2

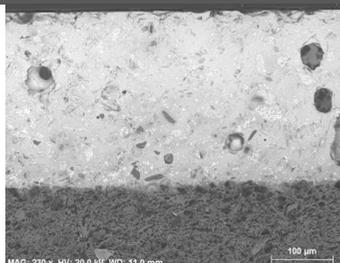
Craquelé Tipo 2

Craquelé Tipo 1

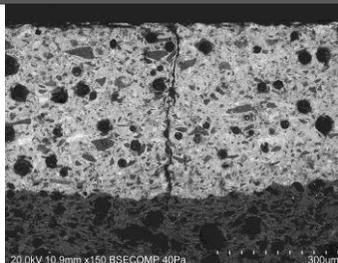
Período de produção 1700-1800



B2A\*#



B4

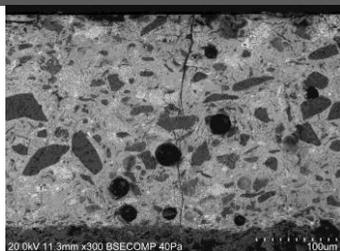


Craquelé Tipo 1

Período de produção 1790-1820



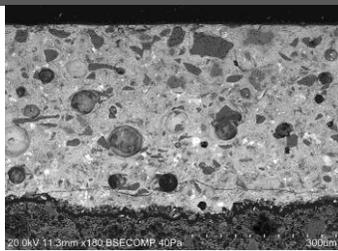
C9



Craquelé Tipo 1



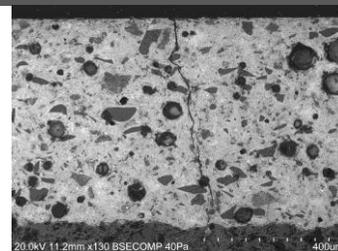
F1



Craquelé Tipo 2



C8



Craquelé Tipo 1

(\*Coimbra); (# usado no ensaio da água)

Figura 5.2: Imagem em SEM/EDS acompanhada da imagem do respetivo provete. Nas vistas de secções a camada superior (cinzento claro) corresponde ao vidrado, onde num grande número de casos é possível a identificação do tipo de craquelé. A camada inferior (cinzento médio) é a chacota.

Tabela 5.6: Espessuras dos vidrados obtidas no SEM.

Datação	Amostras	Espessura (µm)	Datação	Amostras	Espessura (µm)	Datação	Amostras	Espessura (µm)
1620-1710	<b>C1</b>	100-120	1700-1800	<b>C10</b>	700	1790-1820	<b>C9</b>	290
	<b>Cp1</b>	230-290		<b>Cp4</b>	700		<b>F1</b>	400-410
	<b>C5</b>	400		<b>Pc2</b>	570		<b>C8</b>	620
	<b>B1</b>	400		<b>B6</b>	530			
	<b>C2</b>	400-430		<b>EMP2</b>	450			
	<b>C3</b>	510-530		<b>C6</b>	890			
	<b>C4</b>	570		<b>Pc1*</b>	390			
	<b>B7</b>	670		<b>C11*</b>	620			
	<b>Cp2</b>	180-210		<b>Pc3</b>	410			
<b>C7</b>	550	<b>EMP1</b>	450-460					
			<b>Cp3</b>	570-600				
			<b>B2C*</b>	440-450				
			<b>B4</b>	430				

\*Coimbra

Todos os vidrados apresentam pequenos poros ou *pinholes*, resultantes da libertação de gases durante a cozedura. No entanto, os dois azulejos de Coimbra de mesma época de produção (Pc1 e C11) diferenciaram-se pela presença de um número elevado de poros à superfície. Por observação dos conjuntos na coleção do Museu Nacional do Azulejo verificou-se que este defeito pode surgir em larga escala numa superfície vítrea. Um dos objetivos na obtenção de um bom vidrado é exatamente a redução do número de defeitos provocadas pela libertação de gases durante a decomposição e cujo processo está dependente, além da desgaseificação provocada pela primeira cozedura, da temperatura de cozedura e viscosidade do vidrado [Tite et al., 1998]. A viscosidade deverá ser suficientemente baixa para deixar escapar as bolhas e preencher os poros mas suficientemente alta para prevenir a escorrência do vidrado.

## ii) Chacota

As secções de corte foram digitalizadas com resolução de 600 dpi e ilustram-se na tabela 5.7. As notas seguintes são baseadas unicamente nas amostras utilizadas.

A espessura dos azulejos ao longo dos séculos, mostrando embora variações mesmo entre produções contemporâneas, demonstra uma tendência decrescente obtendo-se a média de 15 mm para o séc. XVII, de 13 mm no séc. XVIII e de 11 mm para o início do séc. XIX. Considerando os valores registados e retirando os casos de exceção (C1 e EMP2) os valores obtidos, de espessura mínima e máxima, são de 12-16 mm no séc. XVII, 11-14 mm no séc. XVIII e na passagem para o século seguinte de 10-12 mm.

A cor da chacota também mostra diferenças embora sejam mais distintas na transição para o século XIX. Na primeira metade do século XVII a cor da chacota é bastante amarelada e predominam filamentos de barro vermelho em toda a espessura do azulejo decorrentes da má amassadura de diferentes argilas. A mistura de argilas de diferentes barreiros foi uma prática comum em Portugal no século XVII em que predominava o uso de argilas brancas, mas a junção de barro vermelho era necessária para aumentar a plasticidade [Vieira Ferreira et al., 2015a]. As inclusões, areias e vazios alongados são também características desta época. C1 é a exceção pela homogeneidade e espessura da chacota.

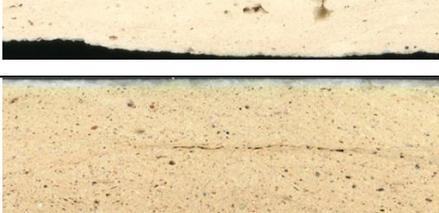
A cor adquire uma tonalidade bege, amarelada ou avermelhada, no século XVIII. Aqui encontraram-se, ao examinar as seções, dois tipos de superfície: i) compacta e com poucos poros; ii) com muitos poros alongados e circulares. A chacota de Coimbra, de aspeto compacto e homogéneo, é de uma totalidade bege rosada. Por fim, as chacotas das amostras datáveis do século XIX caracterizam-se pela coloração avermelhada e chacota densa. A exceção é F1 cujas características se enquadram na época anterior.

Reconhece-se que a homogeneidade das chacotas aumenta com o passar dos séculos.

Tabela 5.7: Observação macroscópica de seções das superfícies de corte dos azulejos.

Refª.	Cronologia	Observação da superfície	Espessura	Observações
C1	1630-1640 Lisboa		18 mm	Chacota amarelada compacta com pequenos poros circulares e alongados; areias; inclusões; craquelé tipo 1 com propagação vertical na chacota.
Cp1	1620-1670 Lisboa		13 mm	Chacota amarelada com poros circulares e alongados; marmoreada de filamentos de barro vermelho e bege decorrentes da amassadura; inclusões; areias.
C5	1620-1670 Lisboa		14 mm	Chacota amarelada com pequenos poros circulares e alongados; finos filamentos de barro vermelho; inclusões; vazios alongados; areias.
B1	1620-1670 Lisboa		12 mm	Chacota amarelada com grandes e pequenos poros circulares e alongados; finos filamentos de barro vermelho; inclusões (as vermelhas de grande dimensão); grandes vazios alongados; areias.
C2	1620-1670 Lisboa		15 mm	Chacota amarelada com poros circulares e alongados; filamentos de barro vermelho; inclusões (as vermelhas de grande dimensão); muitos vazios alongados; areias.
C3	1620-1670 Lisboa		15 mm	Chacota amarelada com poros circulares e alongados; filamentos de barro vermelho; inclusões vermelhas e beges de grande dimensão; vazios alongados; areias; craquelé tipo 1; linhas de craquelé com origem na chacota.
C4	1620-1670 Lisboa		16 mm	Chacota amarelada com poros circulares e alongados; filamentos de barro vermelho; inclusões vermelhas, pretas e beges; vazios alongados; areias; craquelé tipo 1 com propagação vertical na chacota.

B7	1620-1670 Lisboa		12 mm	Chacota amarelada com poros circulares e alongados; finos filamentos de barro vermelho; pequenas inclusões vermelhas e pretas; vazios alongados; areias.
Cp2	1650-1690 Lisboa		13 mm	Chacota amarelada compacta com poros alongados e circulares; areias.
C7	1690-1710 Lisboa		14 mm	Chacota amarelada compacta com alguns poros alongados e circulares; vazios alongados e algumas inclusões.
C10	1700-1720 Lisboa		12 mm	Chacota bege compacta com poros circulares e alongados; poucas inclusões.
Cp4	1700-1720 Lisboa		13 mm	Chacota amarelada avermelhada compacta com alguns poros alongados e circulares; vazios alongados e poucas inclusões.
Pc2	1700-1720 Lisboa		14 mm	Chacota amarelada com grandes poros alongados e circulares; vazios alongados e inclusões.
B6	1700-1720 Lisboa		12 mm	Chacota amarelada com grandes poros alongados e circulares; vazios alongados.
EMP2	1700-1720 Lisboa		18 mm	Chacota amarelada compacta com poros alongados e circulares; inclusões; vazios alongados; craquelé do tipo 2.

C6	1710-1740 Lisboa		14 mm	Chacota amarelada compacta com alguns poros alongados e circulares; efeito de marmoreado claro; vazios alongados e pequenas inclusões.
Pc1	1700-1750 Coimbra		13 mm	Chacota bege compacta com alguns poros alongados e circulares; vazios alongados e pequenas inclusões.
C11	1700-1750 Coimbra		12 mm	Chacota bege compacta com alguns poros alongados e circulares; efeito de marmoreado claro; vazios alongados e pequenas inclusões; craquelé tipo 1 com ligação ao vazio alongado mais fechado.
Pc3	1750-1780 Lisboa		11 mm	Chacota bege clara compacta com grandes poros alongados e circulares; vazios alongados e inclusões.
EMP1	1750-1780 Lisboa		12 mm	Chacota bege clara compacta com grandes poros alongados e circulares; vazios alongados e inclusões.
Cp3	1760-1780 Lisboa		14 mm	Chacota bege compacta com poros alongados e circulares; vazios alongados e inclusões.
B2	1760-1780 Coimbra		11 mm	Chacota bege rosada compacta com alguns poros alongados e circulares; vazios alongados e algumas inclusões.
B4	1780-1800 Lisboa		11 mm	Chacota avermelhada com poros alongados e circulares; vazios alongados; areias.
C9	1790-1820 Lisboa		12 mm	Chacota avermelhada compacta com poros alongados e circulares; vazios alongados; areias.

F1	1790-1820 Lisboa		12 mm	Chacota bege com grandes poros alongados e circulares; vazios alongados; areias.
C8	1790-1820 Lisboa		10 mm	Chacota avermelhada compacta.

### 5.1.3. Porosidade e propriedades hídricas

O volume e tamanho dos poros determinam a capacidade de armazenamento e circulação de fluídos no interior da cerâmica, eventualmente favorecendo a sua alteração.

Os azulejos estudados apresentam valores elevados de porosidade destacando-se acima dos 40 % os referenciados como C7, Pc2, C6, Pc1, C11 e B2 (Tabela 5.8). O conjunto revela porosidades entre 36-39 % no século XVII, sendo a exceção C7 com 46,7 %; 32-41 % no século XVIII e 34-39 % na transição para o século seguinte. O conjunto de Coimbra é o que apresenta porosidades mais elevadas (40-43 %) e é caracterizado pelo tamanho de poros na ordem dos 0,5  $\mu\text{m}$ .

De todo o conjunto, EMP1 apresentou os valores mais baixos de porosidade (31,5 %) e teor máximo em água (16,9 %).

A capacidade de imbibição à pressão atmosférica foi determinada através da massa dos provetes saturados e os coeficientes de capilaridade, foram determinados registando a massa de água absorvida em função do tempo, de acordo com os procedimentos descritos em 3.6.1. Reconhece-se a existência de azulejos com grande rapidez de molhagem, especialmente B2, e outros em que a molhagem é particularmente lenta (Cp3 e Cp4).

O volume intrudido em função do diâmetro dos poros foi determinado por intrusão de mercúrio numa gama entre cerca de 4,27 até 0,002  $\mu\text{m}$ . De todo o conjunto analisado, C7 é o azulejo com a moda mais elevada, correspondendo a um raio de intrusão de 0,7  $\mu\text{m}$ . Ao mesmo azulejo corresponde a mais alta porosidade medida (46,7%) seguido de B2C (43,0%). A este último azulejo corresponde o maior coeficiente de imbibição.

A tabela 5.8 sintetiza os resultados destas determinações e no anexo 2A encontram-se os gráficos correspondentes às determinações.

Tabela 5.8: Dados referentes à porosidade, capacidade de imbibição à pressão ambiente (CI), coeficiente de capilaridade (CC) e modas.

Provete	Porosidade (%)	CI (%)	CC (kg/m <sup>2</sup> /h <sup>1/2</sup> )	Modas (μm)
C1	38,4	22,5	0,7	0,15; 0,5
Cp1	36,8	21,2	0,9	0,01; 0,42
C5	38,1	22,1	0,7	0,5
B1	35,5	20,0	0,8	0,5
C2	36,5	21,0	1,5	0,6
C3	37,1	21,6	6,4	
C4	36,9	21,4	6,2	
B7	37,2	21,1	0,4	0,5
Cp2	38,7	23,0	0,6	0,01 - 0,05; 0,45
C7	46,7	30,9	7,4	0,7
C10	35,0	19,9	0,9	0,02; 0,45
Cp4	35,2	20,0	0,1	0,02 - 0,2; 0,5
Pc2	40,1	24,3	1,7	0,5; 0,65
B6	35,3	20,2	1,0	
EMP2	38,9	23,4	1,5	
C6	40,6	24,9	4,3	
Pc1*	40,1	23,8	1,2	0,48
C11*	40,8	24,5	1,8	0,5
Pc3	34,1	19,0	1,2	
EMP1	31,5	16,9	1,5	
Cp3	36,9	22,0	0,2	0,03; 0,4
B2C*	43,0	26,9	13,5	0,45
B4	34,0	18,6	0,5	0,34
C9	34,3	18,7	0,4	0,25
F1	38,8	23,0	2,2	0,03 - 0,2; 0,3
C8	33,6	17,9	0,6	0,04 - 0,12; 0,3

\*Coimbra

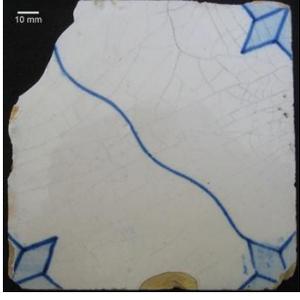
## 5.2. Amostras usadas nos ensaios de envelhecimento alcalino

Foram selecionados 10 azulejos portugueses com períodos de produção compreendidos entre os séculos XVII e XX (Tabela 5.9). A escolha recaiu em amostras que apresentassem craquelé, excetuando três azulejos do século XVIII pela inexistência de exemplares com esta fragilidade. Um dos exemplares foi um azulejo da Fábrica Roseira de Lisboa<sup>24</sup>, proveniente da cozinha de um edifício de Lisboa já demolido, datável a cerca de 1900. Esta amostra é particularmente importante uma vez que se tratava de azulejos em muito bom estado de conservação, provenientes do mesmo interior, e cujo número disponível permitiu a sua utilização em todos os ataques realizados constituindo, assim, um padrão que permitiria a comparação entre os resultados dos diversos ataques. O interesse na craquelé residia em oferecer ao fluido caminhos de evaporação que atravessassem o próprio vidrado permitindo um ataque à ligação de cada tessela definida pela rede de fissuras do craquelé.

Tabela 5.9: Azulejos usados nos ensaios de envelhecimento alcalino

Ref. <sup>a</sup>	Cron.	Ensaio em que foi utilizado	Observação da superfície	Figuras
ASR1 K1	1620-1670 Lisboa	Hidróxido de sódio (pH 14,0) / ref <sup>a</sup> . ASR  Hidróxido de potássio (pH 10,8) / ref <sup>a</sup> . K	Superfície com craquelé e linhas de fissura raiadas a partir de uma marca circunscrita.	
ASR2 K2	1620-1670 Lisboa	Hidróxido de sódio (pH 14,0) / ref <sup>a</sup> . ASR  Hidróxido de potássio (pH 10,8) / ref <sup>a</sup> . K	Craquelé pouco evidente e com linhas de fissura a partir da aresta.	
Ca1 NaCa1	1620-1670 Lisboa	Hidróxido de cálcio (pH 13,3) / ref <sup>a</sup> . Ca  Hidróxido de sódio + hidróxido de cálcio (pH 13,9) / ref <sup>a</sup> . NaCa  Água a 60°C (ensaio branco)	Craquelé bastante acentuado e demarcado.	

<sup>24</sup> Confirmada através da marcação de fábrica (“R”) existente no tardoz dalguns azulejos.

<p>ASR6 K6</p>	<p>1760-1780 Coimbra</p>	<p>Hidróxido de sódio (pH 14,0) / ref<sup>a</sup>. ASR Hidróxido de potássio (pH 10,8) / ref<sup>a</sup>. K</p>	<p>Bom estado de conservação. Craquelé dificilmente visível; superfície marcada pela presença de muitos poros.</p>	
<p>ASR3 K3</p>	<p>1790-1820 Lisboa</p>	<p>Hidróxido de sódio (pH 14,0) / ref<sup>a</sup>. ASR Hidróxido de potássio (pH 10,8) / ref<sup>a</sup>. K</p>	<p>Vidrado com pigmentação acastanhada.</p>	
<p>Ca4 NaCa4</p>	<p>1790-1820 Lisboa</p>	<p>Hidróxido de cálcio (pH 13,3) / ref<sup>a</sup>. Ca Hidróxido de sódio + hidróxido de cálcio (pH 13,9) / ref<sup>a</sup>. NaCa Água a 60°C (ensaio branco)</p>	<p>Vidrado com pigmentação acastanhada.</p>	
<p>ASR4 K4</p>	<p>1790-1840 Lisboa</p>	<p>Hidróxido de sódio (pH 14,0) / ref<sup>a</sup>. ASR Hidróxido de potássio (pH 10,8) / ref<sup>a</sup>. K</p>	<p>Craquelé demarcado.</p>	
<p>ASR5 K5</p>	<p>1900, Lisboa, Fábrica Roseira</p>	<p>Hidróxido de sódio (pH 14,0) / ref<sup>a</sup>. ASR Hidróxido de potássio (pH 10,8) / ref<sup>a</sup>. K</p>	<p>Craquelé demarcado e alguns poros.</p>	

Ca3 NaCa3	1900, Lisboa, Fábrica Roseira	Hidróxido de cálcio (pH 13,3) / refª. Ca  Hidróxido de sódio + hidróxido de cálcio (pH 13,9) / refª. NaCa  Água a 60°C (ensaio branco)	Com craquelé aberto e pouco demarcado.	
Ca2 NaCa2	2010	Hidróxido de cálcio (pH 13,3) / refª. Ca  Hidróxido de sódio + hidróxido de cálcio (pH 13,9) / refª. NaCa  Água a 60°C (ensaio branco)	Bom estado.	

A tabela 5.10. mostra imagens das secções acompanhadas de informações sobre as características e espessuras.

Tabela 5.10: Observação macroscópica dos azulejos usados nos ensaios de envelhecimento alcalino.

Refª.	Cronologia	Observação da superfície	Espessura	Observações
ASR1 K1	1620-1670 Lisboa		15 mm	Chacota amarela com poros alongados e circulares; filamentos de barro vermelho; inclusões vermelhas; areias.
ASR2 K2	1620-1670 Lisboa		15 mm	Chacota amarelada com poros circulares e alongados; finos filamentos de barro vermelho; vazios alongados; areias.
Ca1 NaCa1	1620-1670 Lisboa		14 mm	Chacota amarelada com grandes e pequenos poros circulares e alongados; finos filamentos de barro vermelho; inclusões (as vermelhas de grande dimensão); grandes vazios alongados; areias.

ASR6 K6	1760-1780 Coimbra		10 mm	Chacota bege compacta com alguns poros alongados e circulares; vazios alongados.
ASR3 K3 Ca4 NaCa4	1790-1820 Lisboa		10 mm	Chacota bege com grandes poros alongados e circulares; vazios alongados; areias.
ASR4 K4	1790-1840 Lisboa		9 mm	Chacota amarelada com poros circulares e alongados; filamentos de barro vermelho; vazios alongados; areias.
Ca3 NaCa3 ASR5 K5	1900 Lisboa Fábrica Roseira		10 mm	Chacota avermelhada compacta; poros circulares e alongados; vazios alongados; inclusões vermelhas.
Ca2 NaCa2	2010		10 mm	Chacota rosada; poros circulares e alongados; areias e inclusões.

### 5.3. Amostras usadas nos ensaios com carbonato de sódio

Foram selecionados três azulejos portugueses dos séculos XVII, XVIII e XIX (Tabela 5.11). A escolha recaiu em amostras que apresentassem craquelé, para dar início ao ensaio com uma superfície já fragilizada.

Tabela 5.11: Azulejos usados no ensaio com carbonato de sódio

Referência	Cronologia	Observação da superfície	Figuras
AZ01	1620-1670 Lisboa	Craquelé muito demarcado e algumas linhas de fissura a partir das arestas.	
AZ02	1700-1720 Lisboa	Superfície em bom estado de conservação.	
AZ03	1900 Lisboa Fábrica Roseira	Vidrado com craquelé demarcado.	

Como anteriormente, a Tabela 5.12 inclui imagens de secções das superfícies de corte.

Tabela 5.12: Observação macroscópica dos azulejos usados no ensaio de envelhecimento com carbonato de sódio.

Ref <sup>a</sup> .	Cronologia	Observação da superfície	Espessura	Observações
AZ01	1620-1670 Lisboa		14 mm	Chacota amarelada com grandes e pequenos poros circulares e alongados; filamentos de barro vermelho com efeito de marmoreado; inclusões (as vermelhas de grande dimensão); grandes vazios alongados; areias.
AZ02	1700-1720 Lisboa		13 mm	Chacota bege clara compacta com grandes poros alongados e circulares; vazios alongados; inclusões.
AZ03	1900 Lisboa Fábrica Roseira		10 mm	Chacota avermelhada compacta; poros longos e circulares; vazios alongados; inclusões vermelhas (pontos).



# Capítulo 6

## Campanha experimental

---

### 6.1. Princípio e finalidade dos ensaios de envelhecimento acelerado

A campanha experimental tem como fundamento a tentativa de simulação de dano em azulejos através de ensaios de envelhecimento acelerado na presença de potenciais agentes de degradação.

Os ensaios de envelhecimento acelerado pretendem simular num tempo relativamente breve o que ocorre *in situ* num processo demorado. Obtêm-se resultados comparativamente rápidos aumentando o grau de agressividade dos agentes degradativos, pretendendo-se que reproduzam os danos causados no material e na relação que este estabelece com o suporte. Todavia, existem fatores associados à passagem do tempo que não é possível encurtar além de que, em obra, existe uma simultaneidade de agressões menores cujos efeitos cumulativos são difíceis de simular.

Normalmente, as campanhas experimentais realizadas seguem ensaios normalizados para materiais de construção de aplicação em exterior, sujeitos à degradação por ação de fatores ambientais. Estes incluem, por exemplo, os ensaios de gelo-degelo, nevoeiro salino, climatrão e radiação UV.

O ensaio para a determinação da resistência ao gelo tem como objetivo avaliar o comportamento e registar alterações físicas que ocorrem nos materiais porosos ou fissurais quando submetidos a ciclos sucessivos de gelo/degelo. É um ensaio direcionado para materiais de aplicação exterior, em locais onde o efeito combinado da temperatura exterior e da radiação para a abóbada celeste podem resultar na formação de gelo no interior da porosidade e da eventual fendilhação dos materiais. No LNEC é seguido o procedimento interno de ensaio LERO PE-16, baseado na especificação RILEM 25 PEM e na norma EN ISO 10545 - 12. Genericamente, consiste na imposição de variações cíclicas de temperatura, com a amostra submersa no interior de uma câmara de ensaio. Os resultados são avaliados através das variações de massa e pelas alterações físicas identificadas por inspeção visual.

O nevoeiro salino é outro dos ensaios aplicados em materiais cerâmicos. Tem como objetivo simular de forma acelerada um ambiente costeiro através da recristalização cíclica de cloreto de sódio em materiais artificialmente contaminados. É realizado numa câmara de nevoeiro

salino e segue o procedimento interno do LNEC, LERO PE-19. Resumidamente, consiste na imposição de ciclos de nevoeiro contaminado com uma solução de NaCl a 10 % intercalados com ciclos de secagem à temperatura constante de  $40 \pm 5$  °C. Tem normalmente a duração de 30 ciclos, podendo ser interrompido quando a perda da massa é já elevada. Terminado o ensaio, os provetes são submetidos à dessalinização durante uma semana e os resultados são avaliados através das variações de massa e pelas alterações físicas identificadas por inspeção visual.

O estudo do envelhecimento dos materiais expostos a um ambiente exterior normalizado é feito numa câmara de simulação ambiental chamada “climatrão”. O ensaio segue o procedimento interno LERO PE-17 e pode ser realizado com ou sem radiação. A câmara é programada para o tipo e número de ciclos pretendidos de variações de temperatura e humidade relativa. Tem normalmente a duração de 100 ciclos, devendo ser interrompido ao fim de 50 ciclos para secagem e inspeção visual.

O ensaio de envelhecimento aos ultravioletas (UV) pode ser realizado no climatrão, em conjunto com os ciclos referidos, ou numa câmara dedicada. As radiações na gama dos UV são responsáveis pelo envelhecimento de polímeros por foto degradação. A radiação UV é produzida por uma lâmpada de xénon que simula o espectro solar, com radiação máxima entre 360 e 400 nm. Os resultados são avaliados com diferentes técnicas analíticas e por comparação com um provete “branco”.

## **6.2. Técnicas de envelhecimento aplicadas ao azulejo**

No caso dos azulejos, o que se observa em obra é o resultado do somatório de agentes de degradação que atuam durante séculos. Por isso os ensaios deste tipo apresentam riscos de interpretação, particularmente no caso presente em que não foi possível seguir técnicas normalizadas, como se discutirá a seguir. Esses riscos têm que ser aceites como parte do processo de avanço do conhecimento.

As inspeções em obra realizadas por técnicos do LNEC entre 2009 e 2011 (Mimoso, 2011; Mimoso e Pereira, 2011) mostraram que ocorrem as mesmas patologias em azulejos de fachada e em azulejos aplicados nos interiores o que conduziu a apontar como principal causa das formas mais comuns de degradação, e em particular, das que conduzem ao destacamento do vidrado, a molhagem dos suportes e não a simples exposição ao ambiente exterior (ver Mimoso e Pereira, 2011: 37-39). É por isso importante que os ensaios de envelhecimento acelerado sobre azulejos reproduzam a molhagem das chacotas por fluidos eventualmente agressivos provenientes do suporte e também o fenómeno natural de evaporação que ocorre

quando a água flui do interior da estrutura para o exterior, onde evapora, através dos revestimentos azulejares.

Os primeiros ensaios de envelhecimento em azulejos históricos foram desenvolvidos no LNEC. Mimoso et al. (2011a) pretenderam estudar de que forma os defeitos de fabricação poderão influenciar ou potenciar a degradação. Nos primeiros ensaios dois tipos de azulejos foram submetidos a ciclos de molhagem/secagem depois da contaminação. O tipo I correspondia a duas frações de azulejos históricos com delaminação, enquanto o II consistia na colagem de um vidro sobre chacota, o qual recebeu um pequeno furo para reproduzir um poro. As faces laterais foram seladas com resina epóxida e a amostra foi saturada com uma solução de NaCl. O tardo foi depois isolado com película transparente colada com mástique. O objetivo deste procedimento visou forçar a evaporação da solução pela face vidrada e a placa de vidro. O protocolo estabelecido consistiu na secagem ventilada a 40 °C para uma amostra e 60 °C para a outra, com ciclos de molhagem com água desionizada. Nos azulejos históricos os danos tornaram-se visíveis nos primeiros ciclos pelo destacamento de vidrado. No tipo II, a cristalização desenvolveu-se em redor do furo tendo ocorrido a fissuração do vidro.

No mesmo ano, Pereira e Mimoso (2011) continuaram a desenvolver o método de envelhecimento com NaCl para a simulação da degradação física de azulejos. O estudo incidiu em oito exemplares dos séculos XVII e XVIII, com diferentes características e defeitos de vidrado. Com o objetivo de forçar a evaporação pelo vidrado, as amostras foram seladas lateralmente e a molhagem foi imposta pelo tardo até atingir-se a saturação. O primeiro ciclo correspondeu à contaminação das amostras com uma solução de 300 g NaCl : 1 l de água desionizada, sendo os restantes ciclos de imbibição realizados só com água desionizada. A secagem foi testada a diferentes temperaturas (40 °C, 60 °C e 100 °C). Os autores verificaram que o aumento de temperatura permitia obter ciclos mais rápidos, sugerindo testar menor quantidade de água por imbibição. As amostras que apresentavam problemas prévios de degradação, como a delaminação, foram as mais afetadas pelos ciclos de envelhecimento e as amostras sãs, a que se impuseram danos por impacto e perfuração, não evidenciaram degradação. Os autores abriram um novo caminho de investigação ao apontarem as fragilidades decorrentes do processo de fabricação ou os danos decorrentes da vivência do azulejo como fatores importantes pela maior ou menor propensão ao dano nos ensaios de envelhecimento. Assinalaram também que a porosidade, a permeabilidade e as características de evaporação influenciam a circulação interna da água no corpo cerâmico com possível influência na cristalização de sais e na degradação.

Os testes desenvolvidos no LNEC demonstraram a viabilidade das simulações laboratoriais e conduziram ao presente estudo.

Sob o ponto de vista experimental a parte substancial da investigação ao abrigo do presente projeto de investigação consistiu na tentativa de reprodução em laboratório do dano encontrado em obra através de ensaios de envelhecimento acelerado com agentes potencialmente causadores das degradações levantadas em obra: cloreto de sódio, soluções alcalinas, e espécies de solubilidade variável com a temperatura.

### **6.3. Ensaios de envelhecimento salino com cloreto de sódio**

Num estudo preliminar desenvolvido no LNEC em 2011 verificou-se a possibilidade de obter a degradação acelerada de azulejos em simulação laboratorial empregando cloreto de sódio (NaCl), mas as mesmas condições de ensaio não determinaram alteração com sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [Pereira e Mimoso, 2011; Pereira e Mimoso, 2012]. Por outro lado, o cloreto de sódio é o sal mais comumente encontrado em associação com a perda de vidrado, e também o mais referido neste contexto por outros autores [Bustorff Silva 2000; Malhoa 2001; Esteves 2002]. Por isso partiu-se da hipótese de que o destacamento do vidrado poderia ser reproduzido através da ação deste sal, particularmente em azulejos macroscopicamente são. A primeira campanha experimental adiante descrita tentou provar esta hipótese apoiando em bases sólidas uma suspeita generalizada entre os restauradores. Simulou-se do modo mais fiel possível a evaporação natural que ocorre nos azulejos aplicados nos edifícios, em que a água flui do interior da parede para o exterior, onde evapora. O próprio espaçamento de junta entre azulejos foi contemplado, deixando uma aresta livre de evaporação com cerca de 1 mm de altura.

Como a água sem teores relevantes de sais dissolvidos pode também estar presente no azulejo por intermédio dos suportes arquitetónicos pretendeu-se, num ensaio complementar, verificar a fragilidade dos azulejos aos ciclos de molhagem/secagem sem ação concomitante de sais, correspondendo a um “ensaio branco” em relação aos de cristalização de cloreto de sódio.

### 6.3.1. Preliminares

#### 6.3.1.1. Preparação de provetes

Cada azulejo foi dividido em três provetes com cerca de 5 cm de largura, tendo os cortes sido realizados de maneira que cada provete fosse representativo da degradação previamente existente nesse azulejo. Cada fração recebeu um código identificativo no tardo. Uma foi sujeita aos ciclos de molhagem e cristalização salina; a segunda foi sujeita aos mesmos ciclos de molhagem mas sem contaminação salina (ensaio branco); e a terceira foi mantida como testemunho. A área do azulejo B2 era suficiente para apenas um único provete, pelo que foi utilizado um azulejo semelhante, de um painel diferente, para obter os outros provetes.

Para iniciar os processos de envelhecimento em condições idênticas e repetíveis, procedeu-se à dessalinização preliminar com água desionizada. As leituras iniciais de condutividade do grupo de 26 azulejos atingiram valores próximos dos 4000  $\mu\text{S}$ , situação expectável pela elevada concentração de amostras no interior dos recipientes. A dessalinização teve a duração de três meses, com mudas de água semanais, até atingir valores estáveis na ordem dos 300  $\mu\text{S}$ .

A dessalinização também pretendeu simular uma prática corrente nos restauros em obra e evitar que os resultados dos ensaios sejam falseados pela presença de diferentes espécies salinas que eventualmente pudessem ter anteriormente contaminado os corpos cerâmicos.

#### 6.3.1.2. Células de envelhecimento

Pretendia-se simular, tanto quanto possível, o fenómeno natural de evaporação que ocorre nos azulejos aplicados nas construções em que a água flui do interior da estrutura para o exterior, onde evapora. Para tal, era fundamental a imposição do fluxo para a superfície exposta (vidrado e arestas originais). Pretendia-se ainda deixar como área potencial de evaporação uma faixa sob as arestas do vidrado, para criar condições semelhantes às que ocorrem em alguns painéis *in situ*, correspondentes à exposição de áreas da chacota em juntas insuficientemente fechadas com argamassa.

Foram utilizadas caixas de um plástico resistente a temperaturas até 110 °C, em número correspondente aos provetes. Para o isolamento das faces laterais de cada provete empregou-se uma pasta epóxida de alta resistência (LOCTITE 3471, Hysol METAL Set S1), deixando exposta uma faixa com cerca de 1mm sob cada aresta original, como referido (Fig. 6.1). As novas faces resultantes do corte foram integralmente isoladas com a mesma pasta.

Em cada tampa foi praticada uma abertura com o contorno de cada provete, permitindo a sua inserção (Fig. 6.2). Montaram-se os provetes de maneira a ficarem suficientemente elevados

para possibilitar a evaporação sob as arestas do vidro. A junta de encaixe foi vedada pelo verso da tampa com silicone neutro transparente Formflex 600F-7000S.



Figura 6.1: Isolamento das faces laterais deixando livre uma aresta natural de evaporação [Imagem: L. Esteves].



Figura 6.2: Contorno e abertura para encaixe do provete [Imagem: L. Esteves].



A evaporação preferencial na superfície exterior exposta (face vidrada e arestas originais), foi imposta através do isolamento do tardo com papel de alumínio e película de plástico, após o que a caixa foi fechada. A interposição do papel de alumínio destinava-se a evitar a contaminação do tardo por produtos resultantes da degradação a quente da película plástica. Designou-se este conjunto da caixa com o provete montado por “célula de envelhecimento” (Fig. 6.3).



Figura 6.3: Célula de envelhecimento [Imagem: L. Esteves].

### 6.3.2. Protocolo de ensaio

O protocolo de ensaio incluiu um ciclo preparatório de pior cenário, cujo objetivo era a indução de danos imediatamente resultantes do estado inicial das amostras, muitas das quais incorporavam já um tipo qualquer de degradação.

Este primeiro ataque tinha como meta, entre outros, fazer soltar todos os fragmentos de vidro que já se encontrassem parcialmente destacados, para que os resultados dos ciclos de molhagem/secagem posteriores, que constituem a base do ensaio de envelhecimento acelerado, não fossem influenciados por essas fragilidades. Depois deste ciclo inicial, foram concluídas séries de 15 ciclos de molhagem/secagem, separados pela renovação das contaminações, conforme especificado abaixo.

Em simultâneo decorreu o correspondente a um “ensaio branco” nos segundos provetes de cada azulejo, correspondendo a ciclos idênticos realizados apenas com água desionizada, sem contaminação salina. Este ensaio destinava-se a evidenciar as eventuais consequências da acção da água, separando-a das consequências da cristalização dos sais.

#### **6.3.2.1. Ciclo inicial**

##### ***Contaminação com cloreto de sódio***

A contaminação foi feita pela imbibição através do tardo, durante sete dias, com uma solução saturada de NaCl em água desionizada (330 g/l). O processo de imbibição foi efetuado com o azulejo invertido e o tardo coberto pela solução, até uma altura de cerca de 10 mm acima da sua superfície (Fig. 6.4). Após cumprido o tempo de molhagem a caixa foi fechada, colocando uma folha de papel de alumínio e uma de plástico tensionado, conforme referido para evitar a secagem pelo tardo para o interior da caixa.



Figura 6.4: Contaminação inicial com NaCl [Imagem: L. Esteves].

##### ***Dessalinização***

A secagem foi realizada durante sete dias a 60 °C. Esta temperatura foi usada nos ciclos de secagem acelerada e representa o valor mais alto de temperatura medida ao sol nas superfícies de construção [Heyer, 1963]. A dessalinização subsequente com água destilada

teve a duração de uma semana, com leituras intercalares de condutividade de 3980  $\mu\text{S}$ , 2200  $\mu\text{S}$  e 1370  $\mu\text{S}$ . Os azulejos sofreram nova secagem a 60 °C por mais uma semana, tendo sido efetuado o registo dos danos. A condição no início do ensaio propriamente dito e após esta preparação é designada por “ciclo 0”.

### 6.3.2.2. Ciclos de molhagem/secagem

Os ciclos de molhagem/secagem foram realizados em grupos de 15 (com pequenas variações conforme detalhado em 6.3.3) dos quais o primeiro ciclo de cada série incluiu uma fase de contaminação, ao passo que nos ciclos subsequentes foi usada apenas água destilada.

#### Ciclo 1 de contaminação e secagem

As tampas com os itens foram colocadas na horizontal, em ambiente laboratorial (21  $\pm$  2 °C; 50  $\pm$  5 %HR), para que o tardez ficasse voltado para cima e fosse molhado com uma solução saturada de NaCl. O volume da solução depositada no tardez correspondia a 20 % do volume de água necessário para obter a saturação. Depois de absorvida a solução, a caixa foi fechada da forma habitual, tendo sido dado imediatamente início à secagem dos provetes, a partir da face, com recurso a uma estufa Heraeus com ventilação natural, à temperatura constante de 60 °C. As caixas foram colocadas de modo a que as faces vidradas ficassem na vertical, reproduzindo assim mais fielmente as condições existentes *in situ* (Fig. 6.5). Considerou-se que a secagem estava concluída sete dias após o início da molhagem. No final do tempo de secagem, procedeu-se à monitorização das eflorescências e de quaisquer alterações nos provetes, através de inspeções visuais e microscópicas, sendo de seguida anotadas e registadas fotograficamente (Fig. 6.6).



Figura 6.5: Células de envelhecimento durante o ciclo de secagem [Imagem: L. Esteves].



Figura 6.6: Pesagem do provete após o ciclo de secagem. A caixa serviu de recetáculo da matéria desprendida do tardez [Imagem: L. Esteves].

### **Ciclos de molhagem e secagem**

Foram realizados ciclos subsequentes seguindo exatamente o mesmo método mas sendo a molhagem da amostra realizada apenas com água desionizada, destinada a dissolver o sal cristalizado na chacota após a secagem do ciclo anterior (Fig. 6.7). A água foi aplicada com uma seringa, tendo sido atingida uma absorção integral geralmente em menos de 10 horas, mas nunca superior a 48 horas. De modo a evitar uma excessiva perda de água através de evaporação, utilizou-se a própria caixa fechada e invertida como proteção (Fig. 6.8). Cada novo período de molhagem foi seguido por um período de secagem, conforme descrito acima, pelo que cada ciclo ficou concluído em exatamente sete dias.



Figura 6.7: Processo de imbibição pelo tardoz [Imagem: L. Esteves].



Figura 6.8: Sistema de proteção para evitar perda de água por evaporação [Imagem: L. Esteves].

### **Renovação da contaminação**

Uma vez que a cada ciclo de molhagem/secagem ocorre alguma perda de sal, o potencial de degradação vai diminuindo. Por isso, o protocolo de ensaio prevê ainda que após cada 15 ciclos completos de molhagem-secagem, seja realizada uma nova contaminação com uma solução saturada de NaCl mas utilizando-se apenas 20 % do volume de soluto que seria necessário para cada provete atingir a saturação por imbibição de água, após o que podem ser realizados mais 15 ciclos permanentes, usando apenas água desionizada. Não é efetuada qualquer dessalinização antes das contaminações renovadas.

#### **6.3.2.3. Dessalinização final**

No final dos ensaios, as amostras foram submetidas a um novo processo de dessalinização, permitindo assim a separação de todas as partículas soltas ou em destacamento. A dessalinização teve uma duração de cinco semanas, tendo originado as seguintes leituras intercaladas de condutividade: 10390  $\mu\text{S}$ , 3450  $\mu\text{S}$ , 1290  $\mu\text{S}$ , 469  $\mu\text{S}$ , 426  $\mu\text{S}$ . O estado final de cada amostra de ensaio de envelhecimento é registado no final deste procedimento.

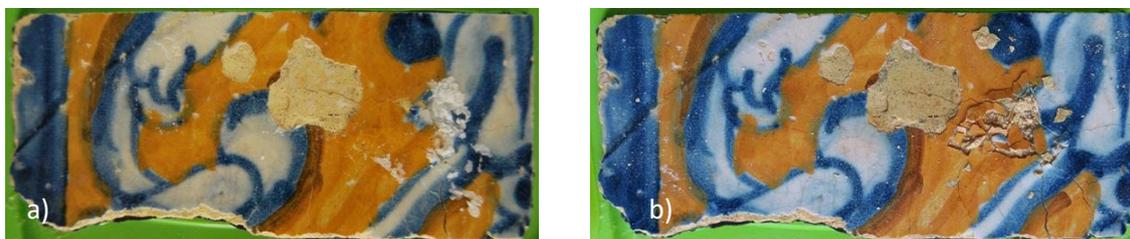
### 6.3.3. Duração do ensaio

O ensaio completo compreendeu a contaminação e dessalinização de acordo com a alínea 6.3.2.1 e cinco séries completas de 15 ciclos de molhagem/secagem, separados por renovação da contaminação de acordo com o 6.3.2.2. Por razões técnicas as séries foram realmente de 15, 16, 16, 16 e 14 ciclos respetivamente.

O ensaio branco teve a mesma duração do ensaio de envelhecimento salino.

### 6.3.4. Resultados

Depois da secagem após a contaminação inicial com o cloreto de sódio surgiram eflorescências em todos os provetes (nos poros e outros defeitos de fabrico, sob as arestas e outras áreas de chacota exposta e mesmo sobre o vidro). Os sais desempenharam a função de consolidante dos provetes pelo que os danos só foram realmente evidenciados na dessalinização subsequente. Esta revelou degradações na ligação entre vidro e chacota, resultando na perda de vidro em 18 provetes (Fig. 6.9).



6.9: Um dos provetes: a) Cp1 no fim do ensaio com eflorescências; b) a dessalinização removeu o sal resultando em novos destacamentos do vidro [Imagens: L. Esteves].

Nos ciclos posteriores de molhagem/secagem, só pontualmente voltaram a detetar-se pequenos filamentos de eflorescência, especialmente nas faixas de chacota exposta, sob as arestas originais. Embora o método usado tivesse sido aplicado de forma idêntica em todos os provetes, verificou-se ter sido impossível evitar alguma evaporação para o interior da célula de envelhecimento e metade dos provetes apresentou degradação no tardoz. Houve casos (amostras C1, B1, Cp3, Cp4 e C9) em que a degradação se registou unicamente a esse nível, não chegando a afetar o vidro.

Dos 26 provetes, doze apresentavam defeitos de fabricação tais como poros ou enrolamentos do vidro, correspondendo a áreas preferenciais de evaporação, mas só o provete B7 apresentou danos com origem nestas áreas (Fig.6.10).



Figura 6.10: Progressão do envelhecimento do provete B7: a) condição inicial (ciclo 0); b) pormenor da área onde surgiu o dano por rutura do vidrado na 2ª série; c) a fissuração à volta do defeito é evidenciada pela eflorescências no fim da 5ª série dos ciclos [Imagens: L. Esteves].

Nos provetes onde ocorria empolamento prévio do vidrado (EMP) esse dano progrediu, manifestando-se sempre a perda de vidrado através da separação completa a partir das áreas de evaporação, sem remanescentes notáveis de chacota aderentes. O destacamento total do vidrado do EMP2 ocorrido durante a dessalinização do ciclo inicial determinou o fim dos ensaios neste provete (Fig. 6.11).

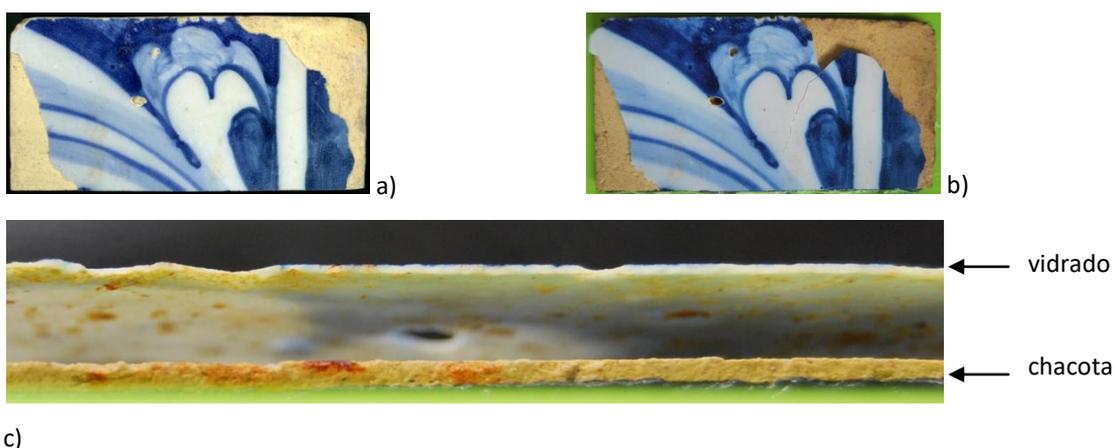


Figura 6.11: EMP2: a) antes dos ensaios; b) e c) destacamento total do vidrado [Imagens: L. Esteves].

Dos onze azulejos com craquelé bem demarcado (grupo C), sete (cerca de 65 %) sofreram danos sobretudo durante as primeiras três séries de ciclos, embora não tenham tido progressão significativa a partir daí. C3, C4 e C6 são as exceções pela progressão gradual da degradação (Fig. 6.12). É de notar a inexistência de quaisquer danos ou alterações no vidrado em três dos azulejos, incluindo os do grupo cronologicamente mais recente. A perda de vidrado do grupo C manifestou-se maioritariamente a partir das arestas. Embora existam casos em que se registou a queda de pequena tesselas de vidrado com chacota aderente, este dano é predominantemente caracterizado pela perda de vidrado sem material cerâmico substancial aderente, ficando a superfície da chacota lisa. Este resultado foi mais comum em zonas afastadas das arestas. Também é relevante notar que ao longo do ensaio de envelhecimento cerca de metade dos provetes sofreram fissuração.



Figura 6.12: Progressão da degradação do C6: a) ciclo 0; b) 3ª série; c) fissuração, empolamento da chacota e destacamento do vidro (último ciclo da 5ª série) [Imagens: L. Esteves].

Conforme foi apontado no Capítulo 1, Mimoso e Pereira [2011] sistematizaram a propagação de fissuras em duas categorias: “Tipo 1” em que as fissuras do vidro se propagam diretamente para o interior da chacota e “Tipo 2”, em que as fissuras se propagam na exata interface entre o vidro e a chacota. Numa sequência evolutiva, o tipo 1 corresponde ao craquelé inicial de um azulejo ainda não degradado e o tipo 2 corresponde a um período mais tardio, quando a adesão entre o vidro e a chacota está já em declínio e a separação entre as duas camadas requer menos energia do que a propagação para o interior da chacota. A observação da evolução na perda de vidro permitiu reconhecer a existência destes dois tipos de fissuras, sendo o destacamento limpo correspondente aos azulejos onde o craquelé do tipo 2 estava já definido. Por exemplo, no C3 a perda de vidro em pequenos mosaicos com chacota aderente (Fig. 6.13b) mostrou correspondência com os danos pré-existentes (fissuração do tipo 1) na amostra de caracterização (Fig. 6.13a). No SEM vêem-se as linhas verticais que se prolongam pela chacota até a uma distância de grandeza próxima da espessura do vidro, estabelecendo a partir daqui a ponte de ligação entre elas. No caso da amostra C6, o destacamento limpo de vidro (Fig. 6.13d) encontra correspondência com a propagação do craquelé para a interface vidro/chacota (tipo 2- Fig. 6.13c).

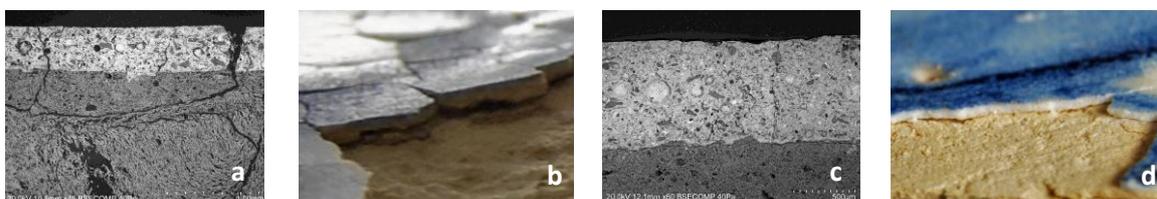


Figura 6.13: Correspondência entre fragilidades pré-existentes reveladas no SEM das amostras de caracterização e a perda de vidro nos ensaios de envelhecimento dos azulejos C3 (a, b) e C6 (c, d).

É também notável que, durante o ensaio de envelhecimento salino cinco das onze amostras "C" sofreram fratura da chacota. A observação microscópica mostra que a fissuração do tipo 1 propaga-se no interior do corpo cerâmico, atravessando muitas vezes toda a espessura do azulejo e portanto pode ser muito importante na fragilização do azulejo, ao contrário do que a sua aparente inocuidade parece sugerir.

Os três provetes com padrão “espiga” (C2, C3 e C4) são particularmente interessantes por provirem provavelmente da mesma obra mas apresentarem níveis diferentes de degradação inicial a que corresponderam também resultados desiguais no ensaio de envelhecimento. A amostra C3 era a que tinha inicialmente um dano mais avançado, correspondente a um craquelé denso e miúdo e uma área já com falta de vidrado. No final do ensaio tinha perdido cerca de 50% do vidrado remanescente e a cerâmica apresentava-se em desagregação. A amostra C4, num estágio intermédio de craquelé (largo, mas demarcado) e com apenas pequenas falhas no vidrado, terminou o ensaio com perdas adicionais nas arestas. O provete C2 que evidenciava pouco craquelé mostrou apenas algum empolamento e propagação das fissuras (Fig. 6.14).

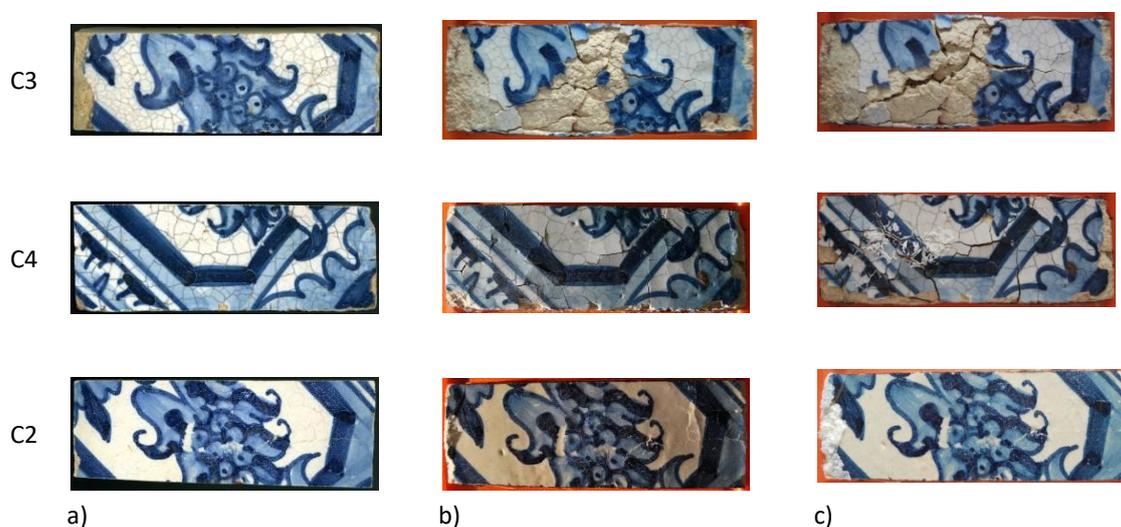


Figura 6.14: Progressão do envelhecimento dos provetes C3, C4 e C2: a) 1ª série (0); b) 3ª série; c) último ciclo da 5ª série [Imagens: L. Esteves].

O grupo de cinco provetes caracterizado por um bom estado inicial (B) foi o que menos danos apresentou. Em três dos azulejos (B1, B4 e B7) não ocorreu perda de vidrado; no B6 ocorreu uma pequena perda a partir das arestas, sem empolamento.

O provete B2, um azulejo de Coimbra inicialmente em bom estado de conservação, constituiu uma notável exceção já que apresentou, de forma progressiva, destacamento de vidrado (Fig. 6.15). A degradação correspondeu à fragilidade observada *in situ*, em painéis com a mesma origem, provavelmente derivada de algum aspeto relacionado com a produção (matérias-primas utilizadas ou temperatura de cozedura). O processo iniciou-se com a abertura do craquelé, incipiente no início do ensaio, progredindo para a separação de uma camada conjunta de vidrado/chacota (Fig. 6.15d). A pigmentação com corante vermelho de uma fração do B2 mantida como referência, revelou uma camada de maior absorção do pigmento sob o vidrado, com o mesmo desenvolvimento mostrado pela amostra submetida aos ensaios de

envelhecimento (Fig. 6.15e). As análises com SEM-EDS detetaram uma camada sob o vidrado mais rica em Al, K, Na e Mg na qual o Pb tem ainda um alto teor. A micro XRD revela a presença de anortite num teor consideravelmente mais alto do que numa camada de chacota mais afastada, enquanto que os teores em quartzo cristalino, diópsido e leucite são inferiores. As diferenças composicionais sugerem a utilização de um engobe aplicado sobre a chacota antes da vidragem, possivelmente para melhorar a adesão do vidrado à temperatura de cozedura ou para clarear o suporte reduzindo a quantidade de óxido estanho necessária ao vidrado branco. É possível que esta camada apresente uma baixa resistência à rotura, de tal forma que a degradação não seria efetivamente provocada pela cristalização dos sais, mas antes pelas tensões de corte geradas pela expansão hídrica.

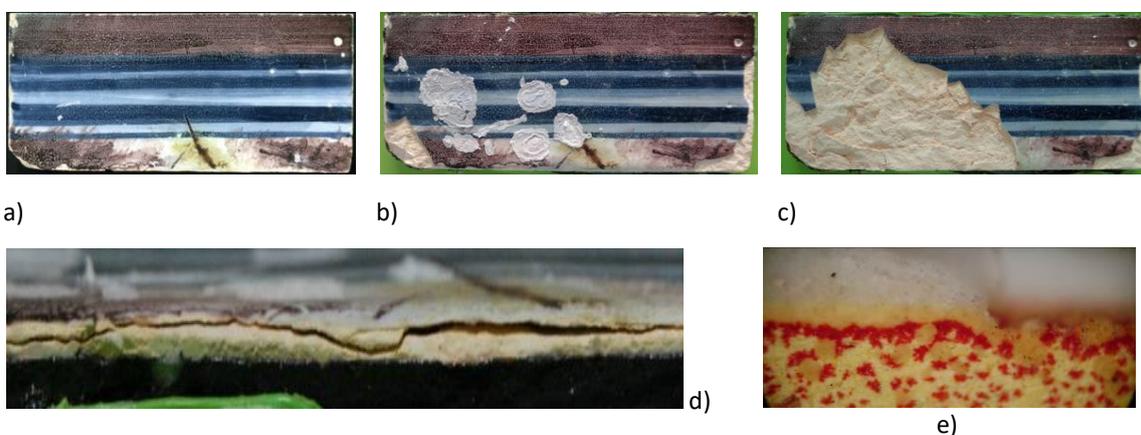


Figura 6.15: Progressão do envelhecimento do provete B2: a) ciclo 0; b) 3ª série; c) última série após dessalinização final; d) pormenor da separação do vidrado; e) resultados obtidos com a penetração de tinta vermelha [Imagens: L. Esteves].

Os três provetes Pc, que apresentavam falhas de vidrado nas arestas, perderam vidrado adicional a partir das áreas de evaporação existentes. O vidrado solto apresentou-se limpo de chacota e todos os provetes evidenciavam fissuração ou mesmo fracturação.

O grupo dos quatro provetes Cp, que apresentavam falhas de vidrado em áreas centrais, evidenciaram melhor resistência ao envelhecimento salino. Dos azulejos do século XVIII, Cp4 não mostrou sinais de deterioração e a degradação de Cp3 só teve início na 4ª série de ciclos de molhagem/secagem, quando a perda de chacota no tardo permitiu o acesso rápido da solução à superfície de evaporação criada pela falha de vidrado. Os provetes Cp1 e Cp2, ambos do séc. XVII, caracterizaram-se por alterações pouco significativas durante as duas primeiras séries de ciclos e só apresentaram danos mais consideráveis e de forma progressiva depois da terceira série (Fig. 6.16). Este desempenho sugere que em alguns casos as lacunas pré-existentes nas áreas centrais podiam ser resultantes de um defeito de fabricação e não de uma

degradação salina anterior, já que neste caso deveria ter aumentado assim que foi confrontada com nova agressão.

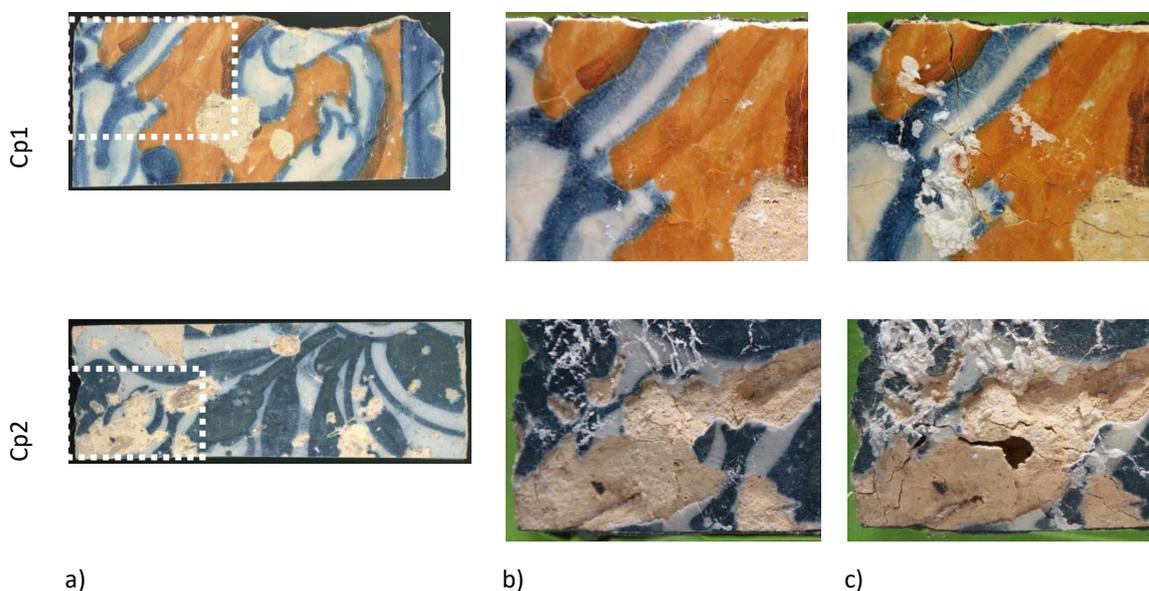


Figura 6.16: Progressão da degradação nos provetes Cp1 e Cp2: a) ciclo 0; b) e c) pormenor da área danificada, respetivamente na 3ª e 5ª série mostrando empolamento e fissuração [Imagens: L. Esteves].

A amostra F1, do século XVIII-XIX, não sofreu danos durante os ensaios de envelhecimento nem na dessalinização final. Porém, um teste de arrancamento do vidro (*pull-off*) revelou que a ligação vidro/chacota era quase inexistente, especialmente junto às arestas, com o vidro a soltar-se em grandes extensões, quase sem chacota remanescente em todos os provetes desta amostra (Fig. 6.17). É possível que este desempenho único de resistência à degradação que a amostra demonstrou ao longo dos ensaios apesar da baixa adesão do vidro esteja relacionado com a dificuldade que se reconheceu na imbibição das soluções durante os ciclos de molhagem.

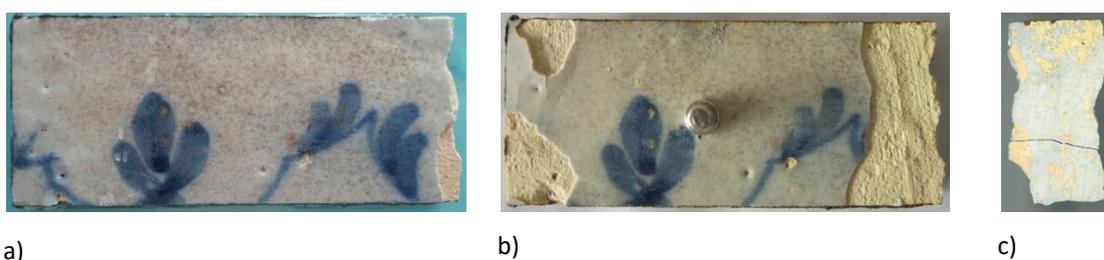


Figura 6.17: Amostra F1: a) sem danos após o ensaio de envelhecimento; b) perda de vidro no ensaio *pull-off*; c) verso de uma lâmina de vidro [Imagens: L. Esteves].

A primeira imersão na dessalinização final resultou na perda imediata de vidrado e chacota em 11 exemplares. A matéria desprendida tinha correspondência com áreas já parcialmente afetadas, por vezes apenas agregadas pelas próprias crostas de sal. Duas das amostras do grupo C (C1 e C9) que não sofreram danos no ensaio de envelhecimento perderam agora uma pequena quantidade de vidrado, a partir das arestas ou de áreas com danos pré-existentes. Os resultados do ensaio de envelhecimento salino encontram-se resumidos na tabela 6.1, de acordo com as formas de degradação encontradas.

Tabela 6.1: Resumo dos resultados: “D”= degradação na dessalinização antes do ciclo inicial; “AG”= degradação adicional durante os ciclos de envelhecimento acelerado (as linhas cinzentas são referentes às amostras que não sofreram degradação macroscópica durante os ciclos de envelhecimento); “DD” = degradação na dessalinização final.

Amostra	Empolamento do vidrado	Destacamento do vidrado				Destacamento de vidrado				A perda inicia-se a partir das arestas ou em áreas já danificadas	Fratura e fragmentação da chacota
		arestas		centro		Com chacota aderente		Limpando de chacota			
C1	-	D	-	DD	-	-	DD	-	-	DD	-
C2	AG	D	AG	DD	-	AG	DD	-	-	DD	AG
C3	AG	D	AG		AG	DD	AG	DD	AG		D   AG
C4	-	D	AG		-	DD	AG	DD	-		D   -
C5	AG	D	-		-		-		-		AG
C6	AG	D	AG		AG	DD	-	AG	DD	-	DD   D   AG
C7	AG	D	-		AG		-	AG		-	D   AG
C8	-	-	-		-		-	-		-	-
C9	-	D	-	DD	-		-	-	DD	-	-
C10	-	D	AG		-		-	AG		AG	-
C11	-	-	-		-		-	-		-	-
Cp1	-	D	-		AG	DD	AG	DD	-	DD	AG
Cp2	AG		-		AG	DD	-	AG	DD	D   AG   DD	AG
Cp3	-	-	-		AG		-	AG	DD	AG	-
Cp4	-	-	-		-		-	-		-	-
Pc1	-	D	AG		-		AG	DD	-	AG	DD
Pc2	-		AG		-		-	AG		D   AG	AG
Pc3	AG		AG		-		-	AG		D   AG   DD	AG
B1	-	-	-		-		-	-		-	-
B2	AG	D	AG		AG		AG	DD	AG	AG	DD
B4	-	-	-		-		-	-		-	-
B6	-	D	AG		-		-	AG		-	-
B7	-	-	-		-		-	-		-	-
F1	-	-	-		-		-	-		-	D   -
EMP1	AG		AG		-		-	AG		D   AG   DD	AG
EMP2	AG		total		total		-	AG		AG	-
%total	38		46		27		23	46		35	42

Dos 26 provetes submetidos aos ciclos de molhagem e secagem sem contaminação salina só cinco mostraram degradação. A perda de vidrado ocorreu somente em três azulejos a partir da aresta de corte (C4 e EMP2) ou a partir de áreas já degradadas (EMP1). Aparentemente, a fragilidade imposta no corte foi mais evidente nestes dois casos porque a ligação vidrado/chacota já era fraca. Os EMP's continuaram a caracterizar-se pelo empolamento,

aumentando a separação do vidrado. Quanto aos azulejos do século XVII, B1 fraturou-se na primeira série dos ciclos e C7 progrediu nesse sentido mas sem que se registasse a separação completa. Este dano ocorreu a partir de fissuras pré-existentes.

Os ensaios mostraram que a progressão dos danos ocorre preferencialmente a partir de falhas de vidrado já existentes, localizadas nas arestas ou no centro. A fragilidade que lhes esteve na origem poderá ser a mesma que originou o dano anterior, mas agora num estágio evolutivo mais tardio.

### **6.3.5. Discussão dos resultados com cloreto de sódio**

A presença de sais solúveis, em particular do cloreto de sódio, nos azulejos portugueses é geralmente apontada como perigoso fator de degradação e principal causa da perda do vidrado dos azulejos. Esta noção pode resultar parcialmente da extrapolação para os azulejos dos resultados dos estudos da degradação da pedra, ambos materiais porosos e ambos integrados em construções, cuja conservação se encontra por vezes em risco. Os azulejos, no entanto, apesar de maioritariamente constituídos por um corpo cerâmico poroso, com tendência à absorção e retenção da humidade, são revestidos por uma superfície vítrea essencialmente impermeável que suporta a decoração. Portanto a evaporação em toda a face exposta, característica da pedra e doutros materiais de construção porosos tais como as cerâmicas não-vidradas, não é fisicamente possível em igualdade de condições nos azulejos.

Uma outra evidência que parece suportar a noção da perigosidade do cloreto de sódio é a ocorrência, nalguns casos, de eflorescências nas áreas expostas de chacota. No entanto esta prova é circunstancial: as eflorescências decorrem da evaporação da água nessas áreas e a evaporação só é possível porque o vidrado já se destacou ou está em processo de destacamento. Por outras palavras, não se prova que tenha sido a presença de sais a provocar o dano inicial que propiciou posteriormente a ocorrência de eflorescências.

Neste estudo partiu-se da hipótese de que as várias morfologias de perda de vidrado em azulejos portugueses poderiam ser induzidas pela ação do cloreto de sódio, nomeadamente em azulejos sem dano macroscópico prévio. Estávamos particularmente interessados nos casos recorrentes onde o destacamento começa a partir das arestas. Nestes casos o vidrado destaca-se muitas vezes limpo de chacota [Mimoso e Esteves, 2015]. O estudo experimental realizado não permitiu comprovar a hipótese.

Os sais manifestam-se pelas suas cristalizações, podendo ou não implicar a perda de vidrado, pulverulência ou laminação das chacotas. Mas com uma única exceção, a cristalização dos sais só provocou danos macroscópicos quando o azulejo estava fragilizado por danos anteriores ou

por defeitos de fabricação. Este facto é evidente comparando os danos incorridos durante o processo inicial de dessalinização e os danos finais (Tabela 6.1) que mostra que a dessalinização foi quase tão danosa como todo o envelhecimento posterior. Este facto é atribuível à existência de uma degradação inicial que a expansão provocada pela molhagem veio exacerbar, tal como os ciclos de recristalização subsequentes em que os sais se mostraram como uma agressão “oportunista” que aprofundou estados degradativos já existentes.

Assim, podem ser tiradas as seguintes conclusões:

- De uma forma geral, os azulejos que apresentavam um nível reduzido de degradação (ou que não apresentavam qualquer deterioração) não foram afetados em termos macroscópicos pelos testes de envelhecimento realizados. Nesta base, a perda de vidro encontrada *in-situ*, associada à presença de cloreto de sódio, poderá resultar de outras agressões que não apenas da cristalização do NaCl numa base causa/efeito. A degradação típica provocada começa a maior parte das vezes a partir das arestas, onde é possível existir evaporação, desagregando a chacota e eventualmente propagando-se no interior, mas raramente destacando o vidro de uma forma que este caia sem chacota aderente. Assim, o destacamento do vidro sem chacota verificado *in situ* é hipoteticamente resultante de uma outra agressão;
- Em azulejos em que o vidro já se encontra em destacamento, o cloreto de sódio pode acelerar notavelmente o processo de degradação e, como regra geral, pode afirmar-se que, quanto pior o estado inicial, maior a velocidade da degradação resultante;
- Também as áreas de chacota expostas pelas falhas de vidro nem sempre corresponderam às áreas de evaporação-cristalização expectáveis e visíveis através de eflorescências, e nem sempre se lhes reconheceu arenização ou desagregação expectável da eventual formação de subflorescências;
- A única exceção macroscópica foi o azulejo B2, fabricado em Coimbra. Contudo, mesmo neste caso, o destacamento de vidro ocorreu com uma camada de chacota aderente. A produção de Coimbra requer um estudo específico na base de hipotéticas causas decorrentes de especificidades da técnica de fabricação, tais como a existência de um engobe que enfraqueça a ligação, ou a sua rotura causada pela expansão hídrica da chacota, que os dados atuais sugerem, em alternativa ao efeito físico da simples cristalização de sais solúveis;

- A propagação de fendas e ruturas em cerca de 40 % dos provetes, que apresentavam defeitos de fabricação na chacota, tais como pequenas inclusões e vazios onde se podem concentrar as tensões, parecem ser consequência da expansão hídrica das chacotas. Tais casos estão aparentemente relacionados com o fenómeno já registado da rotura espontânea em azulejos pré-industriais aplicados em paramentos húmidos [Mimoso et al, 2012c];
- Dessalinizações prolongadas por imersão mostraram ser capazes de provocar danos consideráveis nos azulejos (frequentemente superiores, na realidade, aos danos provocados pelo nosso ensaio de envelhecimento) devendo questionar-se o seu valor global, especialmente nos casos em que não exista um estudo preliminar dos sais existentes e das condições da envolvente que expressamente os recomendem;
- As amostras que melhor suportaram o ensaio de envelhecimento foram igualmente as que menos água absorviam, o que sugere que será possível desenvolver um método de conservação preventiva de longo prazo com base na redução das propriedades de absorção de água de azulejos aplicados em suportes arquitetónicos.

As células de envelhecimento mostraram aptidão à realização destes ensaios. Foi possível proceder à molhagem, ao isolamento das áreas porosas expostas no tardo e induzir a evaporação preferencial para as superfícies em contato com o ambiente exterior.

Por fim, apesar de o presente estudo se centrar no cloreto de sódio, consideramos que os resultados são consistentes com a física dos processos de cristalização evaporativa e passíveis de extrapolação a outros sais solúveis com hábitos semelhantes e sempre que a sua solubilidade não apresente variações notáveis no intervalo de temperaturas normalmente existente nos respetivos locais nem ocorram transições polimórficas nas condições ambientes.

Um caso que estes ensaios não permitem reproduzir inteiramente encontra-se tratado no capítulo final: trata-se da aglomeração de cloreto de sódio em contato com o ambiente quando a humidade relativa ambiente é tal que propicia ciclos de dissolução e recristalização sem necessidade de água obtida dos suportes.

## **6.4. Ensaios de envelhecimento alcalino com hidróxidos**

A determinação das espécies salinas colhidas nas inspeções *in situ* mostrou que a trona (hidrogenocarbonato de sódio hidratado) era o terceiro sal mais comum (logo após o sulfato de cálcio e o cloreto de sódio), tendo particular representatividade no litoral de Portugal Continental [Esteves et al., 2015/2016].

A trona poderá resultar da carbonatação do hidróxido de sódio. As soluções alcalinas que percolem através das paredes dos edifícios poderão molhar as chacotas e hipoteticamente causar o enfraquecimento da ligação vidro/chacota por ataque direto à sílica amorfa. J.M. Mimoso [Mimoso, 2014] e colegas do LNEC encontraram geles de sílica, cálcio e potássio associados ao destacamento do vidro que apontam para a ocorrência de reações do tipo alcali-sílica, claramente identificadas no ataque alcalino aos inertes vítreos dos betões [Santos Silva, 2006].

Com a segunda campanha experimental pretendeu-se verificar - através de ensaios de envelhecimento acelerado que pretendem simular as condições de integração arquitetónica - se as soluções alcalinas conduzem à degradação da interface vidro/chacota e ao eventual destacamento do vidro.

### **6.4.1. Preliminares**

#### **6.4.1.1. Preparação de provetes**

Cada azulejo foi dividido em três ou quatro provetes, de acordo com o tamanho da amostra. Dois provetes de cada azulejo foram utilizados em diferentes ensaios, tendo o terceiro sido mantido como testemunho e o quarto, para ensaio branco em água.

Procedeu-se à dessalinização preliminar com água desionizada durante uma semana, para dar início aos processos de envelhecimento em condições aproximadamente iguais.

#### **6.4.1.2 Células de envelhecimento**

A técnica de construção das células de envelhecimento foi idêntica à descrita na seção 6.3.1.2. Para os ensaios com soluções de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio construíram-se células individuais para cada provete. Nos restantes ensaios de envelhecimento utilizou-se uma célula única com todos os provetes montados na mesma tampa (Fig. 6.18 – 6.20).



Figura 6.18: Abertura das tampas para encaixe dos provetes [Imagem: L. Esteves].



Figura 6.19: Frente e verso com os provetes montados [Imagem: L. Esteves].



Figura 6.20: Aplicação de silicone para vedar a tampa no encaixe [Imagem: L. Esteves].

As caixas receberam as diferentes soluções até ao limite da sua capacidade e a junta de encaixe da tampa foi selada com silicone.

Os níveis de solução eram aferidos semanalmente e quando necessário restabelecidos com uma seringa através de um orifício aplicado na tampa que durante o ensaio permanecia tapado. A intenção era manter o tardo dos provetes permanentemente molhado (Fig. 6.21 – 6.23).

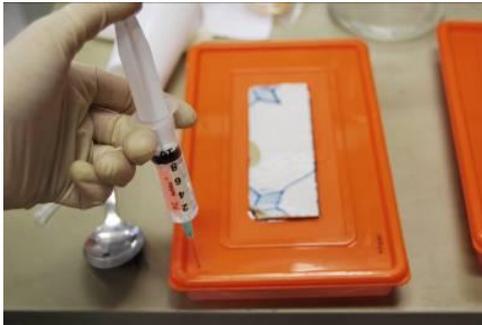


Figura 6.21: Reposição dos níveis de solução [Imagem: L. Esteves].



Figura 6.22: Célula de envelhecimento [Imagem: L. Esteves].

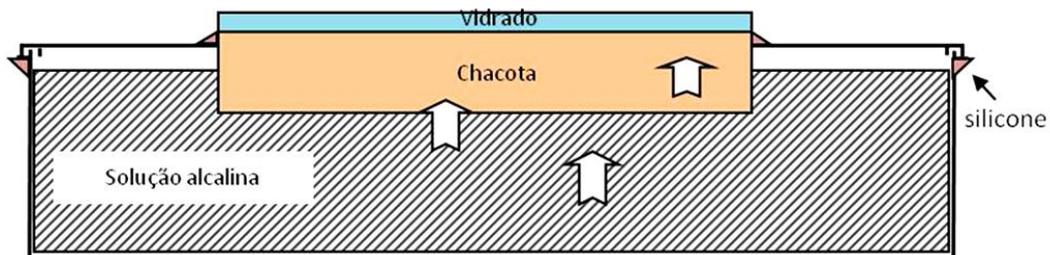


Figura 6.23: Esquema de montagem das células de envelhecimento (Imagem: L. Esteves).

#### **6.4.2. Princípio da simulação experimental**

Os provetes permaneceram numa estufa de ventilação natural Heraeus T6420 à temperatura constante de 60 °C, com o tardo em contacto com a solução. A temperatura escolhida é superior em 20 °C ao estabelecido na norma ASTM (C1567-11) para a avaliação da reatividade dos materiais cimentícios às soluções alcalinas mas enquadra-se na temperatura máxima medida em fachadas exteriores (Heyer, 1963) e foi adotada para aumentar a reatividade. A evaporação é induzida através do vidro e pelas arestas livres. Os azulejos foram examinados semanalmente, a fim de detetar novos danos que pudessem resultar do contacto com soluções alcalinas.

#### **6.4.3. Soluções alcalinas e duração dos ensaios**

##### ***Solução de hidróxido de sódio***

Solução alcalina de pH 14,0 estabelecida pela norma ASTM C1567-11. Dissolveram-se 40 g de NaOH em 900 ml de água e adicionou-se água destilada até perfazer 1 L. O ensaio teve a duração de 45 semanas em estufa e foi dado por findo devido à degradação evidenciada pelos provetes.

##### ***Solução de hidróxido de potássio***

Solução alcalina de pH 10,8 preparada dissolvendo 0,05 g de KOH em 1 L de água desionizada. Ensaio com a duração de 77 semanas em estufa.

##### ***Solução de hidróxido de cálcio***

Solução alcalina de pH 13,3 preparada dissolvendo 2 g de  $\text{Ca(OH)}_2$  em 1 L de água desionizada. Ensaio com a duração de 65 semanas em estufa.

##### ***Solução de hidróxido de sódio + hidróxido de cálcio***

Solução alcalina de pH 13,9 preparada dissolvendo 40 g de NaOH e 0,5 g de  $\text{Ca(OH)}_2$  em 1 L de água desionizada. Ensaio com a duração de 65 semanas em estufa (Fig. 6.24).



Figura 6.24: Células de envelhecimento no interior da estufa Heraeus a 60 °C (LNEC)  
[Imagem: L. Esteves].

### **Água desionizada**

O teste foi realizado nas mesmas condições experimentais com os provetes no interior de uma caixa plástica selada e com o tardez em contacto com água desionizada.

Ensaio com a duração de 65 semanas na estufa acima referenciada.

### **6.4.4. Resultados**

#### **Solução de hidróxido de sódio**

No final do ensaio os seis provetes submetidos à ação da solução de hidróxido de sódio evidenciavam o destacamento do vidro sem material cerâmico aderente (que designamos por “destacamento limpo de chacota”).

Após a terceira semana surgiram cristalizações a partir das linhas de craquelé e, em alguns casos, nas arestas. Os danos que entretanto foram surgindo desenvolveram-se a partir destes locais. Os danos ocorridos ao longo dos ensaios por análise da superfície estão anotados na tabela 6.2.

Tabela 6.2: Registo dos primeiros danos para cada provete em função do tempo de exposição ao hidróxido de sódio.

	ASR1	ASR2	ASR3	ASR4	ASR5	ASR6
Danos	Semanas de ensaio em que ocorreu					
Exsudações no craquelé	3	1	3	3	16	3
Perda de vidro	9 (craquelé)	18 (fissura)	-	24 (aresta)	4 (aresta)	8 (aresta)
Empolamento	-	30	27	16	28	-
Desnível entre tesselas de craquelé	8	-	-	16	30	16
Pústulas	-	19	28	-	-	-

As figuras 6.25 à 6.28 ilustram as alterações verificadas nos ensaios e registadas na tabela 6.2.



Figura 6.25: Exsudação a partir das linhas de craquelé no provete ASR2 [Imagem: L. Esteves].

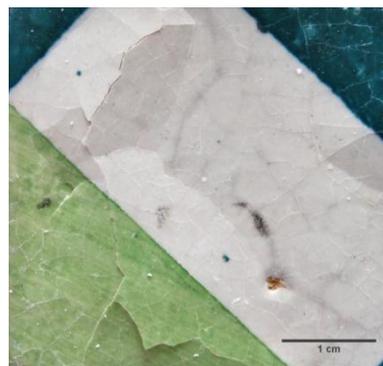


Figura 6.26: Empolamento e destacamento do vidro no provete ASR5 [Imagem: L. Esteves].

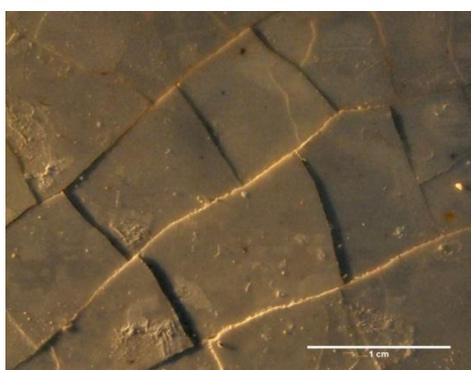


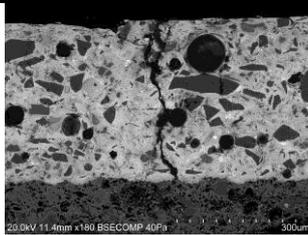
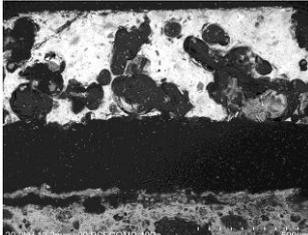
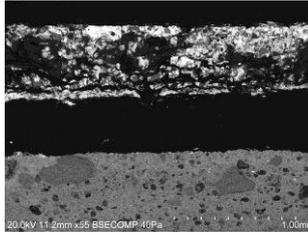
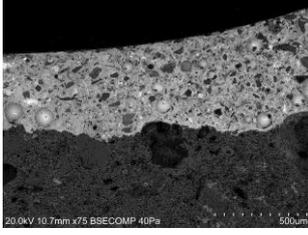
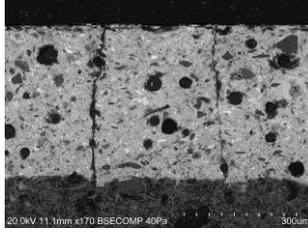
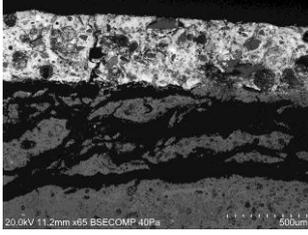
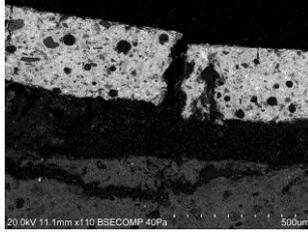
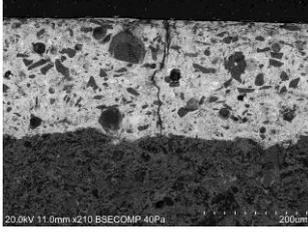
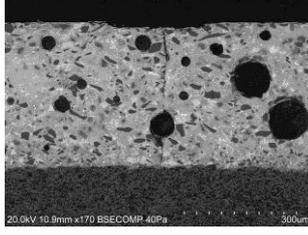
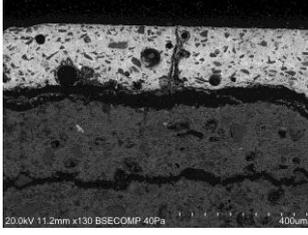
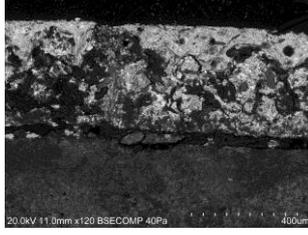
Figura 6.27: Desníveis das tesselas definidas pelo craquelé no provete ASR4 [Imagem: L. Esteves].



Figura 6.28: Pústulas fechadas na superfície do vidro no provete ASR3 [Imagem: L. Esteves].

A tabela 6.3 mostra imagens dos provetes e vistas de secções antes e depois do ensaio. Como foi dito, em todos os casos ocorreu o destacamento do vidro sem chacota aderente - nas imagens SEM a separação corresponde à camada negra entre o material cerâmico (cinzento médio) e o vidro rico em chumbo (cinzento claro).

Tabela 6.3: Imagens obtidas antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado com hidróxido de sódio.

		ASR1		ASR2	
Início		 20.0kV 10.7mm x150 BSECOMP 40Pa 300um		 20.0kV 11.4mm x180 BSECOMP 40Pa 300um	
45 semanas		 20.0kV 12.2mm x50 BSECOMP 40Pa 500um		 20.0kV 11.2mm x55 BSECOMP 40Pa 1.00mm	
		ASR3		ASR4	
Início		 20.0kV 10.7mm x75 BSECOMP 40Pa 500um		 20.0kV 11.1mm x170 BSECOMP 40Pa 300um	
45 semanas		 20.0kV 11.2mm x65 BSECOMP 40Pa 500um		 20.0kV 11.1mm x170 BSECOMP 40Pa 500um	
		ASR5		ASR6	
Início		 20.0kV 11.6mm x210 BSECOMP 40Pa 200um		 20.0kV 10.9mm x170 BSECOMP 40Pa 300um	
45 semanas		 20.0kV 11.2mm x130 BSECOMP 40Pa 400um		 20.0kV 11.9mm x120 BSECOMP 40Pa 400um	

O resultado da análise por XRD às concreções formadas na interface vidro/chacota identificou trona, um dos sais mais encontrados nas inspeções in situ (Fig. 6.29).

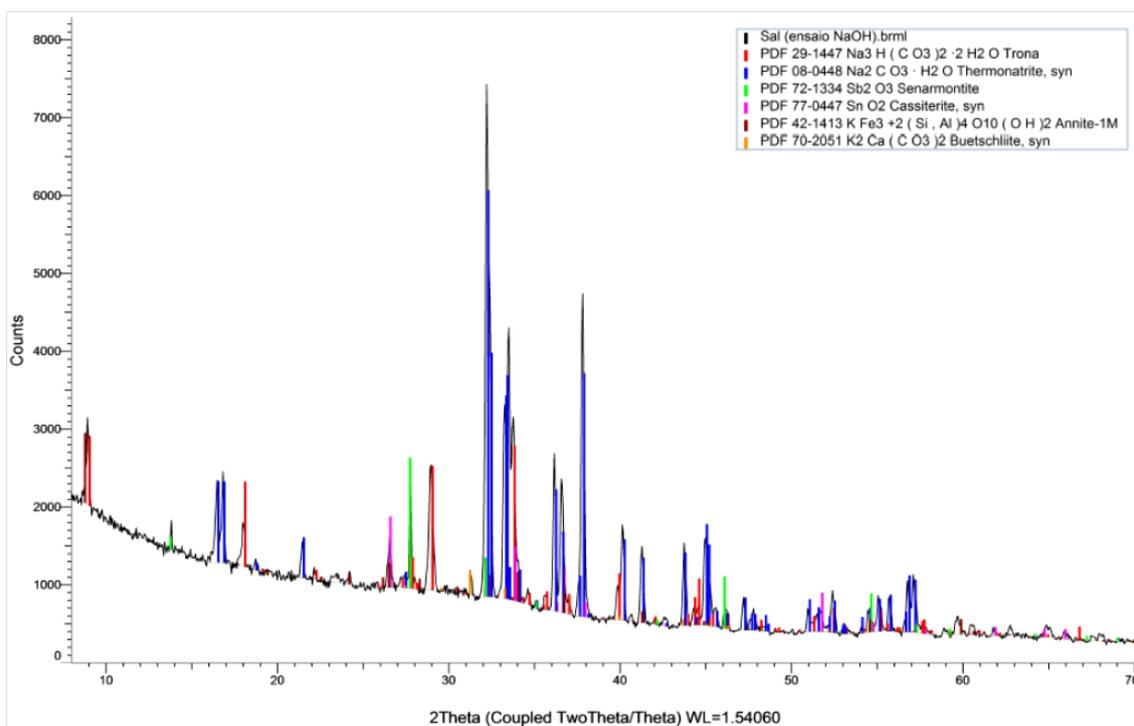


Figura 6.29: Diagrama XRD da efluorescência colhida depois do ensaio.

### ***Solução de hidróxido de potássio***

O grupo das seis amostras submetidas à ação da solução saturada de hidróxido de potássio não evidenciou qualquer tipo de dano macroscópico, embora tenha sido o ensaio de maior duração.

### ***Solução de hidróxido de cálcio***

Os quatro provetes não evidenciaram alterações macroscópicas durante os ensaios. O SEM apenas mostrou alteração no provete do século XVII (Ca1) através do alargamento do craquelé do tipo 1.

### ***Solução de hidróxido de sódio + hidróxido de cálcio***

Os quatro provetes submetidos à solução conjunta de hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio sofreram danos na superfície e na ligação vidro/chacota semelhantes ao que ocorreu da

exposição com a solução de apenas hidróxido de sódio (Fig. 6.30 e 6.31). No entanto, a progressão da degradação foi visivelmente mais lenta (Tabelas 6.4 e 6.5).

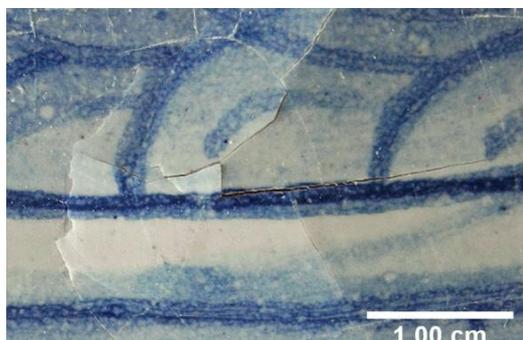


Figura 6.30: Empolamento e destacamento do vidrado (NaCa2) [Imagem: L. Esteves].

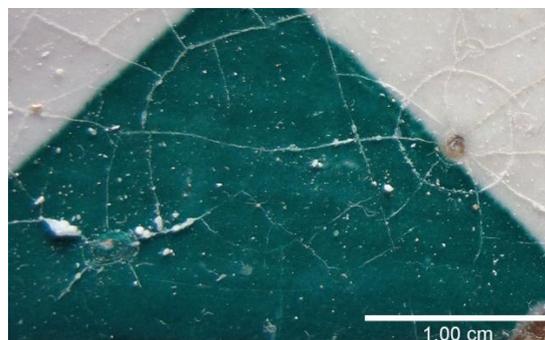


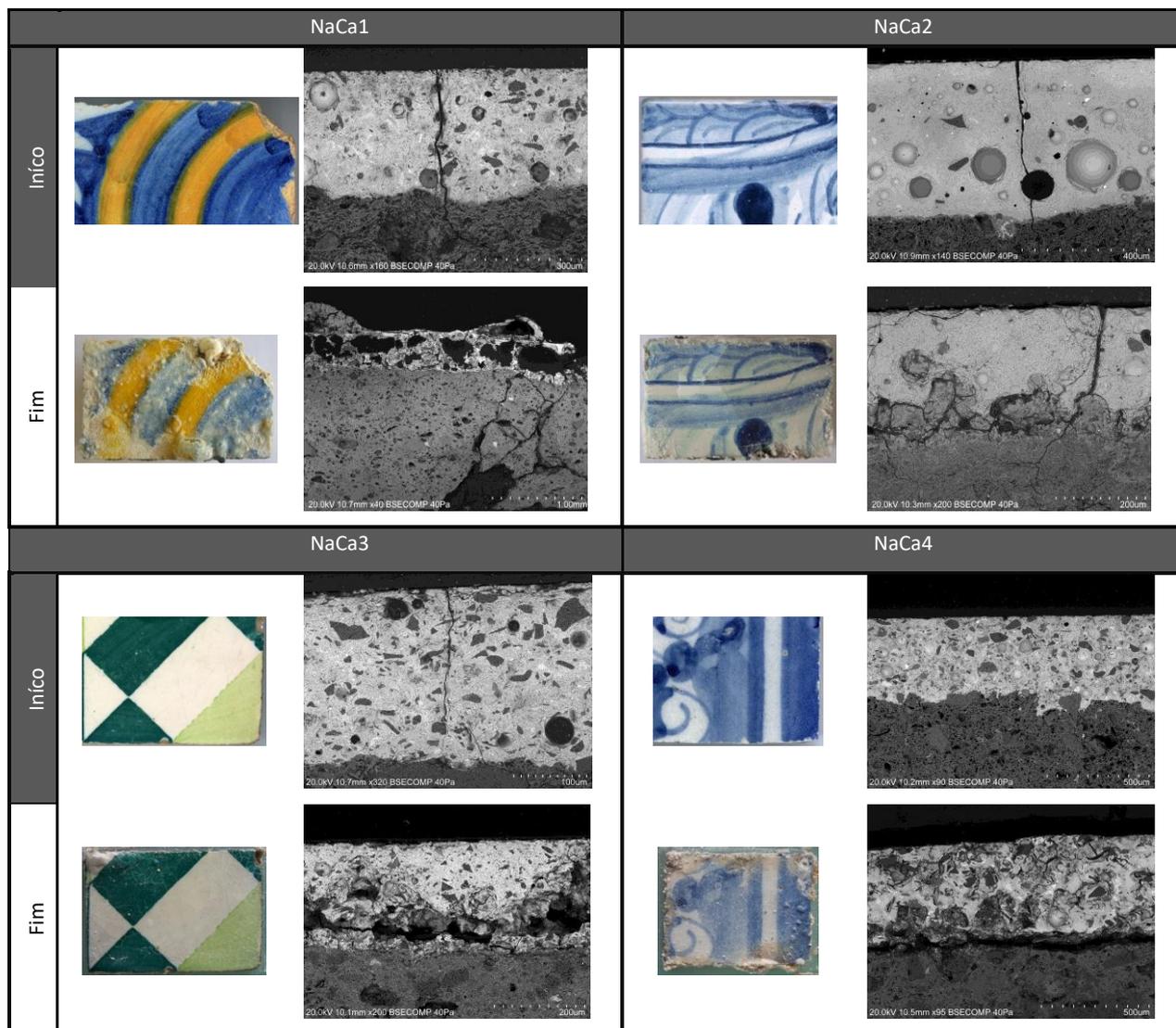
Figura 6.31: Novas fissuras circundando os poros, causadas pelo início do destacamento (NaCa2) [Imagem: L. Esteves].

Tabela 6.4: Registo dos danos para cada provete em função do tempo de exposição à solução combinada dos hidróxidos de sódio e de cálcio.

	NaCa1	NaCa2	NaCa3	NaCa4
<b>Danos</b>	<b>Semanas de ensaio em que ocorreu</b>			
Exsudações no craquelé	2	2	4	3
Perda de vidrado	12	17	-	-
Empolamento	-	30	27	16
Desnível entre tesselas do craquelé	12 (aresta)	65	37	16
Pústulas	-	-	-	22

A tabela 6.5 mostra imagens dos provetes e vistas de secções antes e após o ensaio. O destacamento do vidrado limpo de chacota ocorreu em todos os casos, exceto no azulejo do século XVII (NaCa1). Nas imagens SEM a separação corresponde à camada negra entre o material cerâmico (cinzento médio) e o vidrado rico em chumbo (cinzento claro).

Tabela 6.5: Imagens obtidas antes do início e após o fim do envelhecimento acelerado sob a ação conjunta dos hidróxidos de sódio e de cálcio. Cada provete é acompanhado de fotografia em SEM-EDS da ligação das duas camadas, antes e após o ensaio.



#### 6.4.5. Discussão dos resultados do envelhecimento alcalino com hidróxidos

As soluções alcalinas de hidróxido de sódio ou de potássio atacam as ligações da sílica com particular intensidade no caso da sílica reativa (amorfa ou muito deformada) [Rajabipour et al., 2015] e embora não tenhamos encontrado referências escritas ao hidróxido de cálcio, a alcalinidade das argamassas modernas de cimento Portland é considerada por alguns investigadores como um perigoso agente de alteração dos materiais tradicionais [Sousa et al., 2011]. No entanto, no espaço de tempo em que decorreram os ensaios de envelhecimento

(cerca de um ano), só as soluções com hidróxido de sódio provocaram danos visíveis nos provetes. Nos outros casos não foi possível confirmar, à macro escala, a hipótese de que o contacto com as soluções provocará o destacamento do vidro.

As soluções contendo hidróxido de sódio mostraram-se altamente agressivas e eficazes na rotura das ligações entre o vidro e a chacota em todos os provetes, com claros sinais de destacamento (empolamento, formação de uma superfície irregular ou queda de fragmentos) que se tornaram evidentes, num dos provetes, a partir da quarta semana e que, no que mostrou maior resistência, ocorreram na semana 27. A adição do hidróxido de cálcio não tornou o ataque comparativamente mais rápido ou mais daninho.

A observação das secções polidas dos provetes após os ensaios com hidróxido de sódio mostrou, em todos os casos e independentemente da cronologia e estado anterior do provete, a delaminação do vidro limpo de chacota, compatível com o tipo 2 de propagação fissural na interface vidro/chacota [Mimoso et al., 2012c]. Concluimos, portanto, que a presença nas estruturas arquitetónicas de soluções alcalinas, com iões sódio, constitui um risco sério para as cerâmicas vidradas nelas integradas, podendo conduzir a prazo mais ou menos longo (dependendo dos períodos húmidos e da alcalinidade) à delaminação e destacamento do vidro, mesmo na ausência dos ciclos de dissolução/cristalização associados aos sais solúveis. Na verdade, o ataque alcalino não exige áreas de evaporação como é o caso, por exemplo, do cloreto de sódio. No entanto a existência de áreas de evaporação poderá tender a concentrar as soluções e aumentar a alcalinidade. Embora este efeito deva ser mais notável no caso de soluções ainda longe da saturação em contacto com os materiais durante períodos alargados de tempo, é relevante apontar que nos ensaios realizados se registou alguma correlação entre o dano e a proximidade de áreas de evaporação (arestas, fissuras de craquelé e poros) visível, por exemplo, no caso da figura 6.30 em que se observa uma fissura em torno de um poro que prenuncia a formação de uma área circular de vidro destacado tendo o poro como centro.

O destacamento do vidro limpo de chacota corresponde ao encontrado por nós em inspeções *in situ* realizadas em Portugal, frequentemente associado à presença de trona [Esteves et al., 2015/2016]. A presença de trona pode ser o resultado da carbonatação do hidróxido de sódio, que seria o agente inicial de ataque, em contacto com o ar.

As outras soluções alcalinas testadas (hidróxido de potássio e hidróxido de cálcio) não foram macroscopicamente prejudiciais dentro do intervalo de tempo dos ensaios, nem as observações no SEM permitiram o reconhecimento de sinais de destacamento do vidro. Parece no entanto verosímil que viessem a surgir danos num prazo mais alargado que a duração dos ensaios não permitiu reproduzir.

O azulejo de Coimbra mostrou menor resistência à ação do hidróxido de sódio comparativamente às outras amostras, revelando destacamento rápido do vidrado e lixiviação do manganês. O ataque à espessura da matriz vítrea poderá estar associado à temperatura de cozedura do vidrado.

## 6.5. Ensaio de envelhecimento na presença de carbonato de sódio

A realização de ensaios de envelhecimento acelerado com soluções de carbonato de sódio não estava prevista no plano inicial e foi também sugerida pelo número de casos em que, nas inspeções em obra, foi encontrada trona associada à degradação dos azulejos, tendo-se suposto neste caso que a trona poderia resultar da percolação através das paredes de soluções de carbonato de sódio.

Com a terceira campanha experimental procurou-se determinar se as soluções de carbonato de sódio poderiam ser danosas para os azulejos, através da simulação em laboratório de situações potencialmente perigosas que poderão ocorrer *in situ*. Foi pesquisada a ocorrência de danos de natureza química e física, em condições de temperatura variável, em azulejos cujas chacotas cerâmicas eram molhadas por uma solução saturada de carbonato de sódio.

Um estudo das propriedades do carbonato de sódio identificou dois fatores de risco: i) a alta alcalinidade das soluções; e ii) a elevada dependência da solubilidade com a temperatura numa gama encontrada nos monumentos portugueses. Este estudo sugeriu a realização de dois ensaios diferentes que permitissem avaliar a perigosidade para os azulejos dos dois fatores de risco mencionados.

### 6.5.1. Princípio da simulação experimental

#### *Propriedades do carbonato de sódio*

As soluções aquosas de carbonato de sódio são muito alcalinas. A 25 °C o pH de soluções com 1, 5 e 10% m/m é indicado como, respetivamente 11.37, 11.58 e 11.70 [Eggeman, 2001].

Existem dados contraditórios na bibliografia quanto à solubilidade do carbonato de sódio em função da temperatura devido à existência de três hidratos e por isso recorreremos ao trabalho de Apelblat e Manzurola [2003] que determinaram diretamente a solubilidade em condições controladas (Tabela 6.6 e fig. 6.32).

Tabela 6.6: Solubilidade do carbonato de sódio anidro em água em função da temperatura [Apelblat e Manzurola 2003].

T/°C	m/(g/kg)	T/°C	m/( g/kg)	T/°C	m/( g/kg)
6	95,4	43	487,6	59,2	459,0
11	111,1	44	483,4	60	452,6
15,5	166,6	44,5	474,9	61	474,9
20,5	227,9	47,5	483,4	63,5	468,5
25	300,0	49	472,8	64	460,0
30	406,0	50	467,5	65	450,5
33	469,6	53,8	465,3	67,5	451,6
35	507,7	54	472,8	68	464,3
38	498,2	55	464,3	69	460,0
40	487,6	57	457,9	70	455,8
40,5	489,7	59	466,4		

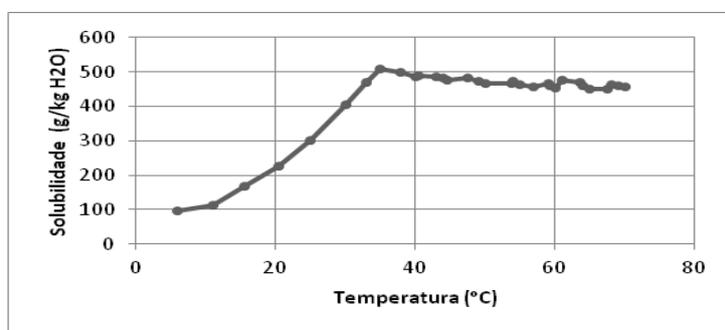


Figura 6.32: Solubilidade em água do carbonato de sódio relativamente à temperatura (baseado na tabela 6.6).

### Ensaios realizados

Costa e Delgado Rodrigues [2004] mediram recentemente temperaturas do ar entre 9 e 24 °C na capela-mor da Sé de Évora. Às duas temperaturas extremas, a solubilidade do carbonato de sódio varia desde cerca de 100 g/kg de água até cerca de 300 g/kg de água.

Pretendeu-se verificar a ocorrência de danos de natureza química e física em condições de temperatura variável em azulejos cujas chacotas cerâmicas sejam molhadas por soluções de carbonato de sódio. Esperava-se dano de natureza química decorrente do contacto da interface vidrado-chacota com uma solução de elevado pH e dano de natureza física, através da cristalização por evaporação do solvente e ainda por precipitação de uma fase sólida por sobressaturação causada pelo abaixamento de temperatura numa solução quase-saturada.

Foram realizados dois ensaios de contato permanente do tardo dos provetes com uma solução de carbonato de sódio, sendo a eventual evaporação induzida pela face vidrada e arestas. Os ensaios diferiam sobretudo no facto de um deles impor a precipitação do sal no

interior dos poros por sobressaturação causada por um abaixamento da temperatura até aos 9 °C.

#### Ensaio 1- Ataque químico a alta temperatura com cristalização por evaporação

O ensaio 1 consistiu em ciclos de 14 dias: 7 dias à temperatura de 60 °C e 7 dias à temperatura ambiente controlada de  $20 \pm 2$  °C (TA). Este ensaio impõe o ataque químico a alta temperatura e a cristalização por evaporação. Impõe também uma eventual cristalização por sobressaturação quando a temperatura baixa até à ambiente.

#### Ensaio 2- Ataque químico a alta temperatura com cristalização por evaporação e precipitação duma fase sólida por sobressaturação a baixa temperatura

O ensaio 2 consistiu em ciclos de 14 dias: 7 dias à temperatura de 60 °C e 7 dias à temperatura de  $9 \pm 2$  °C em frigorífico.

Tomando o ensaio 1 como um branco, a comparação dos resultados deste ensaio com os do primeiro permite avaliar que parte do eventual dano se deve à cristalização por sobressaturação decorrente do forte abaixamento da temperatura.

#### Solução de carbonato de sódio

A solução foi preparada a 57,8 °C dissolvendo 460 g de carbonato de cálcio anidro em 1000 g de água desionizada. A solução foi arrefecida a 28 °C, não se observando qualquer depósito sólido visível no fundo do recipiente. Mediu-se um pH de 10,74 a 57,8 °C e 11,05 a 28 °C após o arrefecimento. Uma amostra da solução foi depois arrefecida a 10 °C, notando-se facilmente uma precipitação sólida.

Os ensaios tiveram a duração de 19 semanas tendo um dos provetes sido retirado mais cedo, como se descreverá, dado o avançado estado de desagregação.

#### **6.5.1.1. Preparação das amostras**

Cada azulejo foi dividido em três provetes. Duas frações de cada azulejo foram utilizadas, uma para cada variante do ensaio de envelhecimento acelerado, ficando a terceira como testemunho. Procedeu-se à dessalinização preliminar com água desionizada durante uma semana, para dar início aos processos de envelhecimento em condições aproximadamente iguais.

### 6.5.1.2. Células de envelhecimento

Montaram-se três provetes (correspondentes a uma fração de cada azulejo) numa célula única seguindo as metodologias descritas nos ensaios anteriores nos pontos 6.3.1.2 e 6.4.1.2.

### 6.5.2. Resultados

Na tabela 6.7 sistematizam-se os danos verificados no decorrer dos ensaios 1 e 2.

Tabela 6.7: Danos verificados no decorrer dos ensaios de envelhecimento.

Ensaio	AZ01 (séc. XVII)	AZ02 (séc. XVIII)	AZ03 (séc. XIX)
1. Ciclos semanais 60 °C ↔ TA	Alargamento e acentuação de craquelé (Fig. 6.33);	Sem dano macroscópico	Sem dano macroscópico
2. Ciclos semanais 60 °C ↔ 9 ± 2 °C	Fratura (Fig. 6.34 a); Delaminação da chacota (arestas); Empolamento e desnivelamento entre tesselas (Fig. 6.34 c); Perda de vitrado com chacota aderente (Fig. 6.34 b); Acentuação do craquelé.	Delaminação da chacota; Frente de destacamento de vitrado (Fig. 6.35 b); Perda de pequena porção de vitrado com chacota agarrada; Acentuação de craquelé (Fig. 6.35 a).	Fratura (Fig. 6.36 a); Empolamento e desnível do vitrado (Fig. 6.36 b); Perda de vitrado com e sem chacota aderente (Fig. 6.36 c); Acentuação de craquelé.

O ensaio 2 com ciclos até 9 ± 2 °C foi o mais severo. Os provetes dos séculos XVII (AZ01) e XIX (AZ03), com craquelé no vitrado mais evidente, mostraram menor resistência aos ensaios de envelhecimento (Fig. 6.33, 6.36).



Figura 6.33: Azulejo AZ01 antes e durante o ensaio 1, verificando-se a acentuação de craquelé [Imagens: L. Esteves].

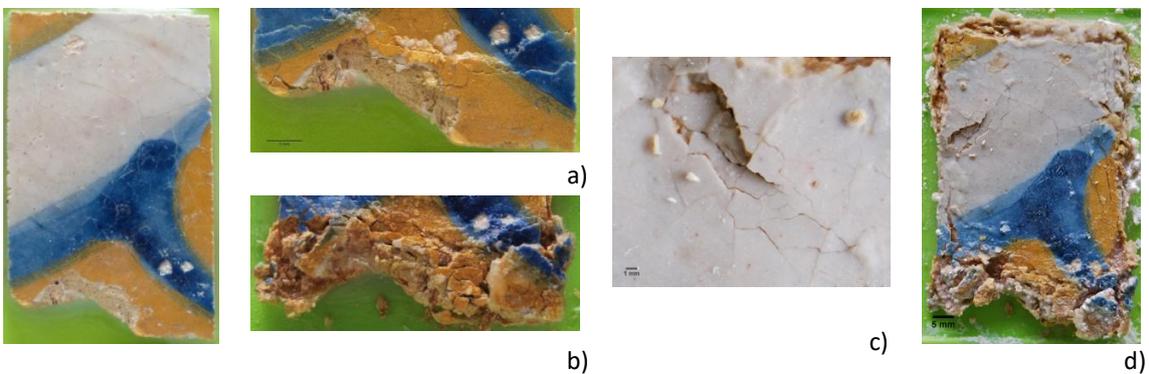


Figura 6.34: Provede AZ01 antes e depois do ensaio 2: a) fissuração do provede (após a 1ª semana a  $9 \pm 2$  °C); b) a mesma área com delaminação da chacota e destacamentos no fim do ensaio; c) empolamento e fracturação do vidrado; d) danos ocorridos após o ensaio [Imagens: L. Esteves].

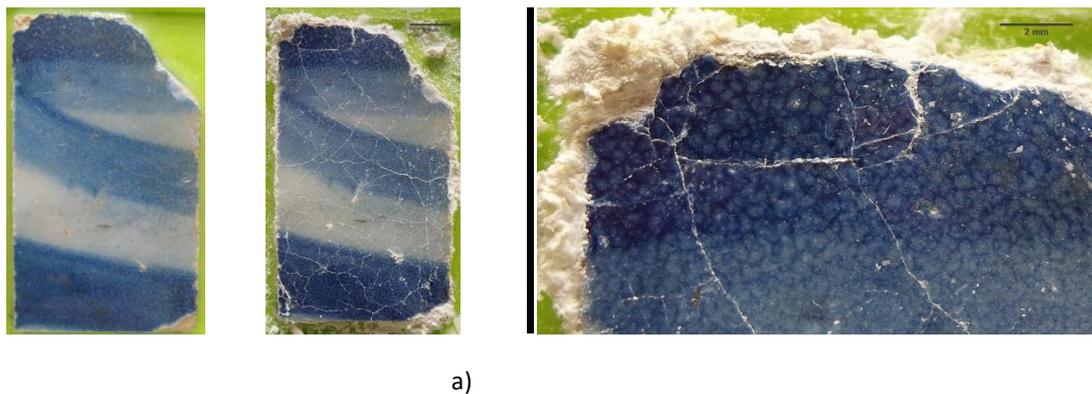


Figura 6.35: Estado do provede AZ02 antes e após o ensaio 2: a) demarcação do craquelé no final do ensaio; b) frente de destacamento a partir da aresta [Imagens: L. Esteves].

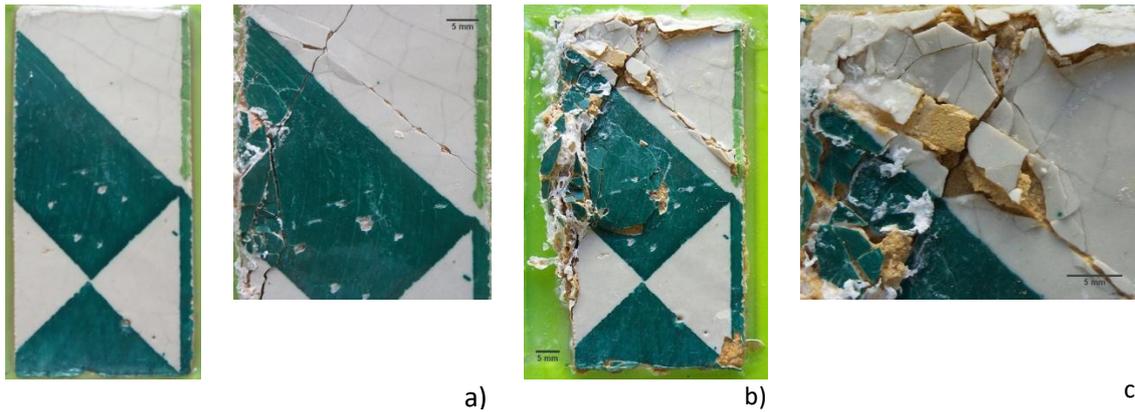


Figura 6.36: Danos ocorridos no ensaio do provete AZ03 antes e após o ensaio 2: a) rutura e empolamento de vidro (às 10 semanas); b) após ensaio; c) detalhe do canto esquerdo. O destacamento do vidro ocorre com uma fina camada de chacota agarrada e é acompanhado da delaminação do suporte cerâmico [Imagens: L. Esteves].

As observações no SEM/EDS (Tabela 6.8) mostraram que o tipo de craquelé de cada provete não sofreu alteração com os ensaios de envelhecimento. Verificou-se um alargamento das fissuras para os dois azulejos AZ01 e AZ03 depois das baixas temperaturas do ensaio 2. Nos três provetes ocorreu a fratura da chacota ou/e o alargamento do craquelé de tipo 1, que se propaga depois paralelamente ao vidro conduzindo ao seu destacamento com chacota agarrada.

Tabela 6.8: Imagens em SEM/EDS de cada azulejo. Na primeira coluna, as imagens representativas das condições iniciais antes dos ensaios e nas duas outras colunas, os resultados obtidos nos dois ensaios de envelhecimento.

	Caracterização	60 °C ↔ TA	60 °C ↔ 9 ± 2 °C
AZ01 (séc. XVII)			
AZ02 (séc. XVIII)			
AZ03 (Roseira)			

O difractograma de XRD na figura 6.37 mostra que a eflorescência formada sobre a superfície das amostras consiste principalmente de trona e alguma termonatrite. A sílica é atribuível a pequenas partículas cerâmicas e a gaylussite à interferência com os componentes carbonatados do biscoito.

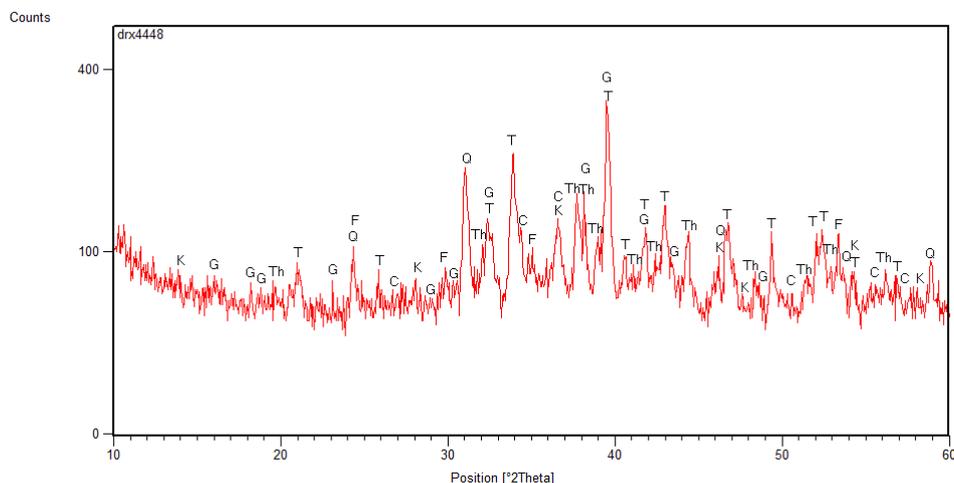


Figura 6.37: Difractograma de raios X da amostra de eflorescência colhida depois do ensaio: K – Kalicinite (bicarbonato de potássio); G – Gaylussite (carbonato de sódio cálcio hidratado  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ); Th – Termonatrite (carbonato de sódio  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); T – Trona  $\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; F – Feldspatos; C – Calcite; Q - Sílica.

### 6.5.3. Discussão dos ensaios com carbonato de sódio

O simples contacto com o meio alcalino não provocou dano notável e, em particular, não se registou qualquer empolamento ou delaminação do vidro nos provetes. No entanto, em obra, regista-se frequentemente a delaminação do vidro associada à presença de trona [Esteves et al., 2015/2016]. Propõem-se duas hipóteses para explicar a diferença entre o observado em obra e o registado nos ensaios: ou a duração do ensaio foi insuficiente para obter o mesmo resultado; ou então o agente do dano em obra é o hidróxido de sódio, conforme ensaios de envelhecimento alcalino realizados ao abrigo deste projeto, e a trona observada resulta da carbonatação do hidróxido em contacto com o ar.

Comparando os resultados do ensaio 2 com os do ensaio 1, os danos físicos ao nível da chacota são atribuíveis à precipitação da fase sólida a baixa temperatura. O destacamento de vidro ocorreu como consequência da fissuração e delaminação da chacota.

A observação das secções polidas no SEM mostrou que os danos tiveram correspondência com as fragilidades já existentes antes dos ensaios. O provete do século XVIII (AZ02), quase sem

craquelé, foi o que mostrou maior resistência à perda de vidrado. Ao contrário, a rede fissural do vidrado já existente nos azulejos dos séculos XVII e XIX, conduziu a danos maiores. Estes espaços, preenchidos pela solução e submetidos a tensões físicas provocadas pela precipitação da fase sólida, particularmente no ensaio 2, levaram à progressiva delaminação da chacota e à perda de vidrado. Por outro lado, o azulejo AZ02, que originalmente não apresentava qualquer fissuração relevante sob o vidrado, desenvolveu uma rede de fissuras que se propagou paralelamente à interface vidrado/chacota, à semelhança do que já ocorria nas outras duas amostras.

De uma forma geral, os resultados mostram que as redes fissurais foram consideravelmente ampliadas em resultado do ensaio 2, mas a importante ligação vidrado/chacota não foi visivelmente afetada e por isso o vidrado não se destacou limpo de chacota.

A solubilidade do carbonato de sódio, que varia fortemente com a temperatura, constituiu o motivo provável para o aumento do dano sofrido durante os ciclos de baixa temperatura. O resultado foi o destacamento do vidrado, quer após a desagregação da chacota, quer com a propagação de fissuras que se desenvolveram paralelamente à interface vidrado/chacota. A temperatura usada é da ordem das temperaturas de inverno em grande parte do território nacional, pelo que a possibilidade de precipitação de uma fase sólida deve ser um risco a considerar quando é detetada trona em painéis de azulejos integrados.

# Capítulo 7

## Final

---

### 7.1. Revisão dos objetivos

Os principais objetivos do projeto de investigação que resultou na presente tese de doutoramento eram:

- Apresentar uma sùmula cronolùgica do entendimento do Azulejo no meio científico nacional.

Em relação a este ponto foram revistas algumas das principais publicações que no domínio da História da Arte trataram do azulejo português e refletiram o entendimento que dele houve nessa época, desde a carta do Conde Athanasius Raczynski de janeiro de 1845 até ao estabelecimento do Museu Nacional do Azulejo 135 anos mais tarde (Capítulo 1). No mesmo capítulo foi feita uma revisão de literatura com particular ênfase nos estudos efetuados em Portugal sobre a caracterização, degradação e conservação dos azulejos.

- Dar a conhecer as matérias-primas e a história dos processos de fabricação dos azulejos pré-industriais

As características físicas e químicas dos azulejos são consequência das matérias-primas, das tecnologias e das práticas oficinais com que foram fabricados. Sobre este importante tema foi realizada uma sùmula crítica, referenciada a fontes coevas, que tentou abranger a longa história da fabricação do azulejo em Portugal, desde a segunda metade do séc. XVI até ao séc. XIX com as limitações impostas pelas fontes existentes (Capítulo 2).

- Identificar casos de degradação macroscópica em painéis azulejares *in situ*, sistematizando as formas de degradação em tipos recorrentes e identificando as suas potenciais causas.

Em relação a este ponto foram efetuadas inspeções a 31 edifícios azulejados, onde foram realizados registos fotográficos e colhidas amostras para posterior identificação dos sais presentes. A atividade e os resultados encontram-se no Capítulo 4 e no Anexo I.

- Estabelecer relações entre potenciais agentes agressivos e as suas consequências nos azulejos, tendo em consideração fatores como os defeitos de fabricação, as

características físicas (porosidade, coesão da ligação vidrado/chacota) ou químicas-mineralógicas e a degradação prévia dos próprios azulejos.

Em relação a este ponto foi realizada uma vasta campanha experimental sobre um conjunto de azulejos que foram caracterizados em relação às propriedades físicas e químicas (Capítulo 5). A campanha experimental simulou um conjunto alargado de agressões, em parte sugerido pelas inspeções *in situ*, cujos resultados constam do Capítulo 6.

- Apresentar recomendações de utilização imediata na conservação em obra e no restauro de painéis azulejares.

Este ponto é tratado no presente capítulo.

## 7.2. Conclusões do trabalho

### 7.2.1. Inspeções *in situ*

Cumprindo um dos objetivos propostos, foram inspecionados 40 conjuntos azulejares com degradação macroscópica, localizados em 31 edifícios disseminados pelo Continente, em relação aos quais se sistematizaram formas de degradação em tipos recorrentes e identificaram as espécies salinas detetadas. Não pretendemos com este trabalho estudar o mecanismo de cristalização/dissolução dos diferentes sais, mas sim associar tentativamente a sua presença com as diferentes formas de degradação. Também não fez parte do âmbito deste trabalho a identificação das causas da humedificação das paredes, relacionadas com patologias das próprias edificações, nem relacionar a origem dos eventuais agentes degradativos com materiais de construção utilizados. De igual forma, não foi contemplada a influência das condições ambientais específicas dos locais visitados.

Em cinco casos com destacamento de vidro não foram encontrados sais, o que nos sugere que não é precisa a ação de cristalizações de sais para haver dano. Também, a presença de um sal não é causa suficiente para haver dano, tal como foi evidenciado em dois casos com eflorescências de sulfato de cálcio e que tinha sido já notado por outros autores [Mimoso, 2011]. Não obstante, as inspeções permitiram associar classes de danos quase sempre ao mesmo sal, o que sugere uma relação causal.

Podem ser diferenciadas duas classes de danos no azulejo: a) os danos ocorrem à superfície; b) os danos ocorrem no interior da chacota, por esfoliação e desagregação.

O sulfato de cálcio foi o sal mais encontrado, tendo surgido associado com maior predominância ao sulfato de magnésio. Os danos, sendo mais devastadores na presença conjunta dos sulfatos, ocorrem em profundidade por desagregação da chacota que conduz à rutura e destacamento do vidro. O facto do sulfato de cálcio estar enquadrado nos sais pouco solúveis não lhe confere necessariamente características inócuas, particularmente porque o dano que hoje se regista num azulejo pode resultar de ações do passar dos séculos.

O segundo sal mais encontrado foi o cloreto de sódio, com presença nas zonas costeiras. O dano que mais se associava à presença deste sal era a perda de vidro sem resíduos relevantes de chacota aderente, ficando esta quase sempre lisa.

A trona foi o terceiro sal mais encontrado. A degradação correspondente é muito semelhante à do cloreto de sódio, diferenciando-se em obra pelo aspeto das eflorescências.

Os três casos com sulfato de sódio não foram suficientes para a padronização da degradação, para além da presença de eflorescências sob a forma pulverulenta de fina granularidade nas

juntas, falhas de vidro e craquelé. Os danos não se revelaram tão significativos quanto os dos sais anteriores. É também relevante notar que num estudo preliminar, realizado no LNEC, conseguiu-se causar degradação com o cloreto de sódio, mas não com o sulfato de sódio [Pereira e Mimoso, 2012].

O cloreto de magnésio foi somente encontrado num edifício e, nesse caso concreto, o dano consistia numa acentuada perda de vidro, com desagregação alveolar da chacota. A análise foi somente feita a um fragmento, desconhecendo-se se existiam outras espécies salinas envolvidas na degradação.

O número reduzido de casos em que foram detetados sais de potássio, bem como a sua presença residual nas amostras analisadas, não permitiram associá-lo com formas de degradação.

Em geral, a perda de vidro revela um processo sequencial. As áreas expostas da chacota funcionam como zonas de evaporação dos fluídos e as cristalizações tendem a concentrar-se na proximidade do vidro remanescente. Esta acumulação periférica cria uma nova frente de destacamento com perfil paralelo ao da perda anterior, progredindo destes locais até à perda total do vidro (Fig. 7.1).

A forma mais comum de destacamento do vidro é a partir das arestas, talvez por serem áreas mais expostas à evaporação pelas juntas, ou como resultado da expansibilidade hídrica e de danos iniciais causados pela pressão entre azulejos contíguos. Os vértices também surgem como uma das zonas mais sujeitas à degradação e é comum na presença dos sulfatos de cálcio, magnésio e sódio, propagando-se por vezes simultaneamente em dois, três ou quatro azulejos confluentes num mesmo ponto (Fig. 7.2).



Figura 7.1: Perda progressiva de vidro a partir das arestas [Igreja de São Domingos, Viana do Castelo. Imagem: L. Esteves].



Figura 7.2: Destacamento de vidro a partir dos vértices [Igreja da Misericórdia, Évora, Imagem: L. Esteves].

Os defeitos de fabrico existem em todos os azulejos históricos e embora tenham sido encontrados danos que lhes estavam associados, não foi possível estabelecer um dano preferencial, já que a análise *in situ* só permite, em geral, a visualização de defeitos à superfície (poros, enrolamentos, crateras). Mesmo assim, verificou-se que a presença de inclusões e zonamento de diferentes barros na chacota podem favorecer a ocorrência de descontinuidades e vazios no interior, que propiciam o dano ou aumentam as suas consequências (Fig. 7.3- 7.5).



Figura 7.3: Inclusões no interior da chacota que levaram à fratura do azulejo [Imagem: L. Esteves].



Figura 7.4: As inclusões (vermelhas) correspondem a áreas com perda de vidro [Ermida de Nossa Senhora da Paz, Montemor-o-Novo. Imagem: L. Esteves].



Figura 7.5: Delaminação da chacota a partir dos filamentos de barro vermelho [Imagem: L. Esteves].

Os poros são um dos defeitos de fabricação mais presentes no vidroado mas a ligação física que estabelecem entre a chacota e o ambiente, nem sempre corresponde a uma zona preferencial de degradação. No entanto, foram encontrados casos *in situ* com o mesmo padrão de degradação a partir de poros, o que indica que os danos também podem começar a partir destes locais (Fig. 7.6).

As matérias-primas e a técnica da fabricação definem certamente a resistência do azulejo aos agentes de degradação. Embora tenham sido apenas três os casos com azulejos atribuíveis à produção de Coimbra, encontrou-se relação na maior propensão para a degradação comparativamente aos das produções de Lisboa, com danos idênticos aos encontrados no grande conjunto de painéis desta produção atualmente em restauro no MNAz.

O estudo sobre os processos antigos de fabricação dos azulejos mostrou-nos que numa mesma fornada podem ser feitas cozeduras simultâneas de vidroado e de enxacotamento. No interior dos fornos antigos, de planta retangular, as temperaturas são diferentes, o que pode dar origem a azulejos com características variadas num mesmo painel, mediante o ciclo de cozedura que cada unidade azulejar realmente teve.

Por outro lado, a maior relação nos teores de Pb/Si na composição do vidrado, que corresponde a um baixo ponto de fusão, nem sempre correspondem a mais baixas temperaturas de cozedura, por terem sido encontradas formas cristalinas de alta temperatura. Pelo contrário, se dois azulejos com diferentes proporções de fundentes em relação ao teor de sílica forem cozidos à mesma temperatura, é de esperar que aquele que tenha mais fundentes se comporte como se a cozedura tivesse sido a uma temperatura mais alta, uma vez que fundiu mais cedo e presumivelmente a interpenetração com a chacota terá sido maior.

A proveniência das matérias-primas era muito variada no caso documentado da Real Fábrica do Rato e a preparação das pastas na generalidade dos azulejos ensaiados era pouco cuidada, o que pode conduzir a composições diferentes de chacotas em azulejos provenientes de uma mesma oficina. Por outro lado, a utilização das mesmas receitas composicionais pode resultar numa grande homogeneidade dos vidrados de oficinas diversas. Assim, a atribuição de autorias e proveniências pela análise das composições química-mineralógica pode não ser conclusiva.

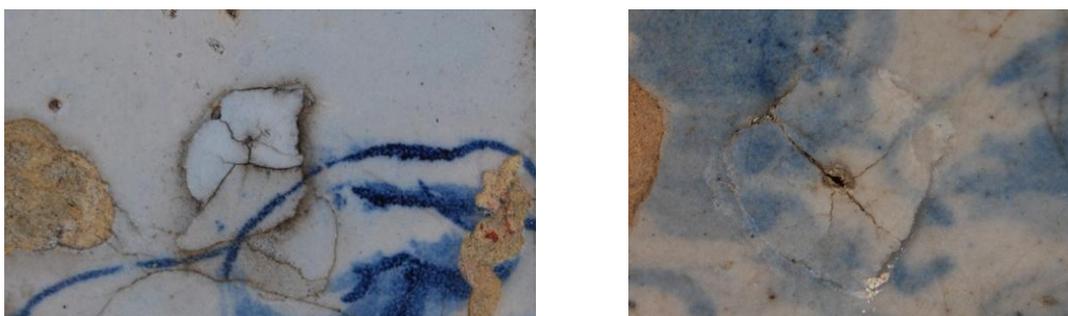


Figura 7.6: O mesmo padrão de degradação “em vulcão” a partir dos poros nos azulejos do Convento da Graça e no Claustro do MNAz [Imagens: L. Esteves].

### 7.2.2. Simulação experimental da degradação

Foram realizados ensaios de envelhecimento com três agentes principais, tentando obter degradações encontradas em obra: solução de cloreto de sódio, sal frequentemente encontrado associado a azulejos deteriorados, cujo dano se esperava resultar das pressões de cristalização; soluções alcalinas, que se esperava que atacassem quimicamente a ligação do vidrado à chacota; e solução de carbonato de sódio, capaz de precipitar uma fase sólida apenas por variação da temperatura ambiente.

A campanha experimental com o cloreto de sódio foi realizada em 26 azulejos com datas de produção entre 1710 e 1820, agrupados por formas de degradação prévia semelhantes e

predominantes, e que foram sistematizados em três grandes grupos, de acordo com a época de fabricação.

Havia particular interesse em reproduzir a perda de vidro limpo de chacota, tal como encontrada em obra, porque esta corresponde à rotura da forte ligação do vidro ao material cerâmico. No entanto, não se comprovou que esta possa ser provocada por ciclos de recristalização do cloreto de sódio. Os azulejos que apresentavam um nível reduzido de degradação (ou que não apresentavam qualquer deterioração) não foram afetados em termos macroscópicos pelo ensaio de envelhecimento realizado. A cristalização do sal só provocou danos macroscópicos quando o azulejo já estava fragilizado por danos anteriores ou por defeitos de fabricação. Deste modo, a ação do cloreto de sódio no ensaio de envelhecimento realizado constituiu uma agressão que aprofundou estados degradativos já existentes.

O azulejo da produção de Coimbra evidenciou um comportamento diferente de todos os outros, com destacamento do vidro sem que tivesse sido notada degradação inicial. Uma hipótese explicativa desse comportamento é de que o destacamento inicial resulta não da cristalização propriamente dita, mas das tensões provocadas pela expansão hídrica que a salinização acentuará. Esta diferença de comportamento está em princípio relacionada com a técnica de fabricação.

A perda de vidro começou geralmente a partir das arestas, onde era possível existir evaporação e a maneira como esse destacamento ocorreu respeitou a adesão entre o vidro e a chacota: quando a ligação do vidro estava sã, o destacamento ocorria com maior ou menor quantidade de chacota aderente; quando a aderência era já reduzida (casos com craquelé de tipo 2)<sup>25</sup> então o vidro destacava-se mais ou menos limpo de chacota.

Estas constatações não implicam que, no longo prazo, o cloreto de sódio não possa atacar e destruir um painel de azulejos sãos, mas de acordo com o resultado do ensaio o ataque iniciará-se em zonas onde a evaporação é possível, normalmente nas arestas, e não afetará a aderência do vidro, resultando, portanto, na perda progressiva de vidro com chacota aderente. Este caso é exemplificado pela situação encontrada no Palácio do Raio, em Braga (Ficha I/2 no Anexo 1).

Em relação a características que confirmam maior ou menor resistência aos azulejos, os estudos deste tipo encontram-se sempre comprometidos pelo desconhecimento da história dos azulejos antigos até ao momento em que foram retirados do suporte. Um exemplo interessante é o caso dos três azulejos de espiga, que se pensa provirem do mesmo painel.

---

<sup>25</sup> Definição do craquelé em dois tipos: Tipo 1- as fissuras do vidro propagam-se na vertical apenas para o interior da chacota e não conduzem à perda da camada vítrea; Tipo 2- as fissuras resultam na perda de vidro pela propagação horizontal [Mimoso e Pereira, 2011].

Aquele em melhor estado inicial e que também resistiu ao ensaio sem degradação relevante, foi o único em cujo corpo cerâmico foi identificada sanidina, sugerindo uma cozedura a temperatura mais alta do que os seus pares. Esta pode ser a causa da sua excelente resistência, mas também se pode sugerir a hipótese de que se encontrava montado num local mais protegido e por isso estava em melhor condição inicial, o que justifica só por si a superior resistência. Cremos que uma conclusão definitiva requer a fabricação de azulejos com parâmetros de composição e cozedura controlados, sobre os quais serão posteriormente realizados ensaios de envelhecimento acelerado. No entanto, é relevante notar que as amostras que menos água absorviam foram as que melhor resistiram ao ensaio de envelhecimento com cloreto de sódio.

A segunda campanha experimental pretendeu verificar se as soluções alcalinas (hidróxido de sódio; hidróxido de cálcio; hidróxido de cálcio + hidróxido de sódio; hidróxido de potássio) podiam causar a degradação da interface vidro/chacota. No espaço de tempo de cerca de doze meses em que decorreram os ensaios verificou-se que só as soluções com hidróxido de sódio provocaram a quebra de ligação entre o vidro e a chacota. Independentemente da cronologia e tipo de craquelé primário, os ensaios com hidróxido de sódio resultaram na propagação da rede fissural na interface vidro/chacota, conduzindo ao destacamento do vidro limpo de material cerâmico. Estes resultados mostram que a alcalinidade na presença de iões sódio pode conduzir a prazo à delaminação e destacamento do vidro, mesmo na ausência dos ciclos de dissolução/cristalização associados aos sais solúveis. Embora o ataque alcalino não exija áreas de evaporação, importa sublinhar que nos ensaios realizados se registou alguma correlação entre o dano e a proximidade de áreas de evaporação, talvez porque nestas zonas haja uma concentração de soluções, com eventual aumento da sua agressividade.

A terceira campanha experimental incluiu a tentativa de provocar dano por cristalização sem evaporação. Foi utilizado carbonato de sódio, cuja solubilidade cai com o abaixamento de temperatura. Obtiveram-se assinaláveis danos físicos atribuíveis à precipitação da fase sólida a baixa temperatura e o destacamento de vidro ocorreu como consequência da fissuração e desagregação da chacota. De uma forma geral, os resultados mostraram que as redes fissurais foram consideravelmente ampliadas, mas a ligação vidro/chacota não foi visivelmente afetada e por isso o vidro destacou-se com chacota aderente.

Em resumo, conclui-se que a água é o único agente sempre presente na degradação dos azulejos, tendo sido reproduzidas três causas diferentes:

1- Ação física decorrente da cristalização de sais solúveis por evaporação do solvente. Tipicamente causa danos a partir das zonas de evaporação. O vidrado destaca-se a partir das arestas ou outras áreas de evaporação e a frente de propagação ocorre no vidrado remanescente. Após a queda, o processo pode propagar-se para o interior, eventualmente destruindo a chacota em profundidade, ficando com aspeto irregular, com covas causadas pela concentração local do dano. Neste trabalho o dano foi induzido com cloreto de sódio.

2- Ação física decorrente da cristalização sem evaporação. Simulou-se por arrefecimento numa solução de carbonato de sódio cuja solubilidade é muito dependente da temperatura. Neste caso, os danos ocorrem no interior da chacota e o vidrado destaca-se em pequenas frações com chacota aderente. A superfície remanescente do material cerâmico tem um aspeto irregular.

3- Ataque químico (alcalino) à ligação entre o vidrado e a chacota. O destacamento dá-se por rotura das fortes ligações de sílica amorfa entre vidrado e cerâmico. Neste caso, o vidrado separa-se quase limpo de chacota, remanescendo uma superfície cerâmica lisa. Os cinco ensaios realizados só alcançaram o destacamento efetivo do vidrado na presença de sódio. Embora tenham ocorrido processos de degradação a partir de áreas de evaporação, tais como poros, arestas e muito em particular pelas fissuras do craquelé, o ataque químico não necessita de evaporação, podendo por isso iniciar-se numa área aparentemente sem defeito no interior do vidrado, presumivelmente onde a aderência vidrado/chacota seja mais fraca. A simulação demonstrou a evolução do craquelé do tipo 1 para o tipo 2, conforme tinha já sido observado em obra [Mimoso e Pereira, 2011].

### **7.2.3. Recomendações para as intervenções**

A primeira recomendação já foi enunciada muitas vezes por outros autores, mas não é demais repeti-la porque vai subordinar o restante: não se deve intervir sem um estudo prévio orientado para a determinação das causas da degradação. É sobre as causas que há que intervir, no sentido de as eliminar antes de iniciar o restauro dos próprios azulejos.

Uma vez que a presença de água está associada a todas as formas de degradação que estudámos, há que determinar a sua origem havendo a considerar a circulação através dos suportes e a humidade proveniente do ambiente.

A circulação da humidade pelas paredes deve ser referida à sua origem e a causa eliminada. Este aspeto está fora do domínio do presente trabalho. No entanto, é do conhecimento corrente que enquanto alguns casos são atribuíveis a infiltrações pelas coberturas e esgotos, outros correspondem à ascensão de humidade do solo, de cisternas existentes ou de outras

fontes que não é possível reconhecer sem trabalho especializado e que, de qualquer forma, pode não ser viável evitar completamente.

Tratando agora dos próprios azulejos, é importante determinar quais os sais significativamente presentes nas chacotas. Caso seja possível secar os suportes e assegurar que as paredes que suportam os azulejos se manterão secas, os sais existentes nos próprios azulejos, sem acesso ao contato com a humidade ambiente, podem funcionar como consolidantes [Esteves et al, 2016] e não nos parece que devam ser removidos. Na verdade as dessalinizações efetuadas no âmbito deste projeto provaram ser muito daninhas (ver secção. 6.3) e frequentemente mais perigosas para a integridade dos azulejos do que propriamente o envelhecimento acelerado na presença do cloreto de sódio.

No caso de humidade perene nos suportes, a presença de carbonato de sódio deve ser considerada muito perigosa, quer pela alcalinidade que confere às soluções, mesmo em concentrações baixas, como pelo risco de a concentração aumentar, ocorrendo a possibilidade de precipitar uma fase sólida sem necessidade de evaporação do solvente. Os danos com este sal foram claramente monitorados na Capela do Paço de Massarelos, em Oeiras, em duas inspeções, com intervalo de seis anos (ver p.101), que permitiu acompanhar a progressão na perda de vidro. Neste caso a abordagem deve passar pelo levantamento dos azulejos, respetiva dessalinização e reaplicação, utilizando técnicas tradicionais de assentamento, eventualmente em suporte separado da parede.

Quanto aos outros sais, o estado atual do conhecimento sugere que a medida mais recomendável será evitar a cristalização, controlando a evaporação da humidade através de lacunas existentes ou do contorno de cada azulejo, refechando as juntas até não haver chacota acessível e tratando as lacunas com um produto que evite a evaporação. As soluções salinas continuarão a embeber os azulejos, provavelmente de maneira perene, mas os ciclos de cristalização serão evitados. Estes casos devem ser acompanhados para verificar o desempenho das intervenções.

Trataremos agora da questão da humidade ambiental. Os sais são higroscópicos, absorvendo a humidade do ar e dissolvendo-se nela quando se atingem certas condições de humidade e temperatura (deliquescência). A Tabela 7.1 apresenta a HR de equilíbrio de sais que encontramos *in situ* para diversas temperaturas. Quando a humidade ambiente for superior à HR de equilíbrio, o sal encontrar-se-á em solução na humidade que absorveu do ambiente; quando a HR baixar, cristalizará. Nas condições ambientes existentes em Portugal o cloreto de magnésio está provavelmente sempre dissolvido e o sulfato de potássio sempre cristalizado. Estando permanentemente em equilíbrio na fase sólida ou liquefeito em solução, não trará

problemas aos azulejos e se não houver dano aparente, também não haverá, em princípio, necessidade de se proceder ao levantamento e à dessalinização. A perigosidade de cada sal depende das condições ambientais, particularmente dos ciclos de humidade relativa. O cloreto de sódio é, neste enquadramento, o sal mais perigoso já que a HR de equilíbrio é de cerca de 75%, o que quer dizer que haverá casos em que apesar do suporte estar seco bastará o contato das eflorescências com o ambiente para ocorrerem ciclos de dissolução e recristalização.

Tabela 7.1: Alguns dos sais encontrados *in situ* com os respetivos valores de HR e temperatura de equilíbrio [Watt e Colston, 2016].

Sais	HR de equilíbrio (%)				
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C
Cloreto de magnésio $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	33,5	33,3	33,1	32,8	32,4
Cloreto de sódio NaCl	75,7	75,6	75,5	75,3	75,1
Sulfato de sódio (anidro) $Na_2SO_4$	-	-	82,0	82,8	84,4
Sulfato de sódio (hidratado) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	-	95,2	93,6	91,4	87,9
Sulfato de potássio $K_2SO_4$	98,2	97,9	97,6	97,3	97,0

Um dos casos mais complexos dos conjuntos analisados foi o da Capela de Nossa Senhora dos Remédios em Peniche, com destacamentos anormais de material cerâmico em azulejos que, cerca de 1970, ainda não mostravam qualquer degradação, e onde foi detetado o cloreto de sódio. A intervenção na cobertura desta Capela, que decorreu no último quartel do séc. XX, ou a degradação da cobertura anterior que originou a intervenção, desencadearam provavelmente o processo de alteração com consequências devastadoras nos azulejos, especialmente nos localizados na abóbada. É provável que o cloreto de sódio tenha estado sempre presente na estrutura, dada a proximidade do mar, mas os danos só surgiram por alturas da intervenção, adiantando-se como hipótese que imediatamente antes ou durante a intervenção tenha havido molhagem substancial dos suportes, que conduziu o sal até às juntas e fissuras onde teve contacto com o ar ambiente. A partir daí, o processo de dissolução e recristalização já não necessitou de circulação de água pelas paredes e as condições de humidade locais devem ser tais que ocorrem com relativa frequência ciclos de recristalização a partir da deliquescência na humidade ambiente com o resultado que se testemunhou (Ficha L/4, Anexo 1). Eventualmente, parte do dano pode também resultar de expansão diferencial

causada pela salinização das chacotas, apontado como um mecanismo responsável pela deterioração de materiais porosos [von Konow 2002; Diaz Gonçalves e Brito, 2016]. Este caso demonstra a importância de fundamentar as intervenções nos edifícios azulejados em pareceres competentes e na importância que poderá ter a fomentação de colaborações conjuntas nas intervenções *in situ*, incluindo estudos do microclima interno dos espaços com revestimentos azulejares em risco, enquanto características relevantes para a conservação dos próprios monumentos. Neste, e em todos os casos em que a higroscopicidade do sal e as condições ambientes propiciem ciclos de recristalização, as eflorescências deverão ser removidas com uma trincha seca, e as áreas de possível contato devem ser isoladas para se evitar trocas com o meio ambiente.

A mistura dos sulfatos de cálcio e de magnésio mostrou ser muito daninha nos azulejos. As diferenças de HR de equilíbrio entre os dois são evidentes: na epsomite ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) situa-se entre 82-88 % à temperatura de 25 °C; na hexahidrite ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) entre 70-79 % HR; e para o gesso entre 88-91 % [Wilfred Mtani, 2016]. Os sistemas complexos que resultam desta, ou de qualquer outra mistura de sais, e que modificam as características individuais do sal, ainda não estão bem estudados e caso haja contato com o ambiente, este deve ser evitado.

### **7.3. Novos conhecimentos gerados pelo projeto**

1. No âmbito deste projeto foi feita uma resenha crítica de conhecimentos sobre as matérias-primas e as antigas técnicas de fabricação dos azulejos, que agregou algumas fontes e dados que cremos terem sido publicados no seu conjunto pela primeira vez.
2. Os ensaios de envelhecimento acelerado constituem um meio privilegiado de comprovar a relação entre agentes agressivos e dano. O LNEC tinha já efetuado ensaios preliminares de envelhecimento acelerado com cloreto de sódio. Através do presente projeto foram desenvolvidas células de envelhecimento, permitindo uma vasta gama de simulações; estabeleceram-se protocolos de ensaio reproduzindo diversas agressões e demonstrou-se a praticabilidade de simulações com diversos agentes.
3. A investigação realizada demonstrou, pensamos que pela primeira vez, a fragilidade da ligação vidrado/chacota a um ataque alcalino na presença de sódio. Em consequência de uma agressão deste tipo, o vidrado destaca-se sem chacota aderente ocorrendo a carbonatação do hidróxido em contacto com o ar e eflorescências de carbonato de sódio ou trona. Esta

constatação pôde ser cruzada com a identificação, durante as inspeções, do mesmo tipo de destacamento, quer associado à presença de trona, quer de cloreto de sódio.

4. A investigação realizada demonstrou ainda, e cremos também que pela primeira vez, o dano que a precipitação da fase sólida de um sal (neste caso o carbonato de sódio) causada pelo decréscimo da sua solubilidade com a temperatura pode provocar nos azulejos. O dano ocorre mesmo na ausência de evaporação do solvente, desde que sejam cumpridas determinadas condições de concentração. Estes resultados são válidos para outros substratos, como a pedra, onde a ocorrência de trona é registada mas sem ainda se lhe ter associado um potencial para causar o dano.

5. Finalmente a investigação veio dar relevo ao fato de o craquelé em azulejos poder estar associado a diversas formas de degradação, quer como fator de perigosidade, quer por constituir um primeiro sintoma. Constatou-se que em diversos tipos de agressão o craquelé ocorre associado a uma primeira fase do ataque, quando as suas consequências ainda não são visíveis através de outro dano. Em seguida, o craquelé alarga e propaga-se e o estudo das secções mostra que frequentemente se prolonga até ao tardo ou às faces laterais. O volume do azulejo está, então, cruzado por uma rede fissural que disponibiliza caminhos de fácil propagação à percolação de soluções até atingir o exterior, onde se podem concentrar por evaporação do solvente. Afasta-se assim a ideia de que o craquelé é um fenómeno restrito às imediações do vidrado e sem grande perigosidade.

#### **7.4. Vias de investigação futura**

Do trabalho desenvolvido nesta dissertação resultaram aspetos importantes para investigação futura:

- É de grande importância o estudo da interface entre o vidrado e a chacota, já que é uma zona particularmente sujeita a alterações que conduzem ao destacamento do vidrado. A investigação poderá ser baseada também na fabricação de reproduções realizadas com e sem engobes e a diversas temperaturas de cozedura, com o fim de avaliar também, através de ensaios de envelhecimento acelerado, a resiliência obtida em cada caso. Estudada a natureza química da ligação, será também importante investigar o seu comportamento quando sujeita a um meio alcalino, em particular na presença de sódio.

- O primeiro ensaio de envelhecimento deste trabalho incidiu nos efeitos do cloreto de sódio, por ser um dos sais mais encontrados em obra. Será interessante repetir o estudo com outros sais encontrados em obra e, em particular, com combinações de sais que se revelem particularmente daninhas.
- Os provetes cuja chacota apresentou propriedades hidrófugas ou que absorviam menos água tiveram um desempenho melhor nos ensaios de envelhecimento acelerado. Isto sugere a possibilidade de desenvolver um método de conservação preventiva de longo prazo, com base na redução das propriedades de absorção de água de azulejos aplicados em suportes arquitetónicos. É importante encontrar um tratamento capaz de transmitir essas propriedades que não afete negativamente o azulejo, seja essencialmente reversível e permita ainda a ligação às argamassas de cal para o assentamento pelas técnicas tradicionais.
- Um pormenor revelado por esta investigação merece consideração especial: a única maneira como se conseguiu sempre reproduzir o destacamento do vidro limpo de chacota foi através de um ataque alcalino; no entanto as inspeções *in situ* identificaram este tipo de destacamento associado, também, à presença de cloreto de sódio. Um dos orientadores desta tese sugeriu como hipótese explicativa a ocorrência de uma electrólise das soluções de cloreto de sódio cujo cátodo se situaria na região da interface entre o vidro e a chacota. O cloro formado no ânodo seria libertado lentamente como gás, enquanto o hidróxido formado no cátodo iria provocar o destacamento limpo do vidro, após o que a evaporação conduziria à formação de eflorescências de cloreto de sódio, ocultando a causa original. Esta hipótese poderá ser verificada através do reconhecimento da existência de correntes elétricas formadas pelo contato de elementos metálicos de diferente potencial com o electrólito e, se confirmada, poderá ter consequências importantes para a conservação do património azulejar.
- A presença comum de gesso associada à degradação dos azulejos é interessante, dada a pouca solubilidade do sal (cerca de 2 g/l em água). No entanto aos cristais de gesso está associado um risco elevado na degradação da pedra [Delgado Rodrigues, 2015]. A solubilidade do gesso aumenta em água salgada [Moghadas et al., 2007] e a associação foi encontrada em dois casos com degradação particularmente severa: o Palácio do Raio em Braga e a Igreja de Nossa Senhora dos Remédios em Peniche. Esta associação sugere que a deliquescência do cloreto de sódio em ambiente húmido pode provocar a dissolução do gesso que lhe esteja associado e danos acelerados por

recristalização de ambos os sais. Seria interessante um estudo de envelhecimento acelerado na presença de soluções de gesso ou gesso e cloreto de sódio, tal como foi feito para o cloreto de sódio, e ainda uma tentativa de simulação em câmara climática das recristalizações por deliquescência em provetes contaminados com ambos os sais.

Acreditamos que o trabalho desta dissertação será um contributo importante para os estudos que se perspetivam no futuro sobre a degradação de azulejos históricos. O conhecimento das técnicas complexas e seculares que definem o azulejo como artefacto, nas suas características composicionais e físicas, bem como a resposta aos agentes de deterioração constituirão vias para a sua preservação. Há ainda muito a apreender sobre os mecanismos da perda de vidrado e querendo obstar a que o tempo se encarregue da ruína dos azulejos históricos é desejável a continuação desta linha de investigação. Prevê-se, por isso, realizar mais ensaios de envelhecimento para tentar determinar qual o grau de agressividade dos agentes identificados neste trabalho.

Se não podemos reverter o estado de degradação a que chegaram muitos azulejos, podemos pelo menos contribuir para o conhecimento que salvguarde o património ainda existente com vista à sua conservação para assegurar que novas gerações o possam usufruir, cuidando e prosseguindo com as preocupações que nos nortearam.



# Fontes e Referências Bibliográficas

---

## Fontes manuscritas

### **Arquivo Histórico do Ministério das Obras Públicas, Transportes e Comunicações**

#### **Junta do Comércio**

AHMOPTC, JC7, Providencias gerais acerca das fábricas-Louça (1770-1828).

AHMOPTC, JC8, Processos de licenciamento de Fábricas e matrícula de servidores, 1760-1833.

AHMOPTC, JC9, Pastas C a I, 1817.

AHMOPTC, JC10, Consultas da Junta do Comércio, 1763-1833, Pastas – 1797-1799, 1804 e 1813-1816.

AHMOPTC, JC15, Representações e propostas da Direcção da Real Fábrica das Sedas, 1757-1816.

#### **Ministério do Reino**

AHMOPTC, MR3, Livro 17, *Registo de decretos, alvarás, e consultas da Junta do Comércio* (1826-1828).

AHMOPTC, MR3, Livro 399, *Registo de decretos, alvarás, e consultas da Junta do Comércio* (1755-57/1802-1833).

AHMOPTC, MR3, Livro 402, *Registo de decretos, alvarás, e consultas da Junta do Comércio* (1755-57/1802-1833).

AHMOPTC, MR3, Livro 404, *Registo de decretos, alvarás, e consultas da Junta do Comércio* (1755-57/1802-1833).

AHMOPTC, MR3, Livro 406, *Registo de decretos, alvarás, e consultas da Junta do Comércio* (1755-57/1802-1833).

#### **Real Fábrica das Sedas e Fábricas Anexas**

Livro 390, Representações e Consultas à Direcção da Real Fábrica, 1776-1780.

[manuscrito] - Antonio Januario Cordeiro, Lisboa e contadoria da Direcção da Real Fabrica das Sedas, e Obras de Agoas Livres, 29/10/1819.

Livro 395, Representações e Consultas à Direcção da Real Fábrica, 1820-1824.

Livro 399; Representações e Consultas à Direcção da Real Fábrica, 1814-1820.

Livro 396, Avisos, 1826.

Livro 404, Livro de Ordens da Direcção, 1805-1827.

Livro 406, Representações e Consultas à Direcção da Real Fábrica, 1833-1835.

Livro 411, Livro 1º de Registo de Representações ou Contas, 1788-1834.

Livro 502, Livro de Ordens da Direcção, 1973.

Livro 867, Contabilidade.

### **Arquivo Nacional Torre do Tombo**

ANTT, Livro 384, *Livro de Registo dos Estatutos, Alvarás, Decretos, Avizos e Informações*, 1757-1774.

ANTT, Livro 384, Condições com que Sebastião Ignácio de Almeida tomou à sua conta a Real Fábrica da Louça do Sitio do Rato desta cidade, fl. 175.

ANTT, Livro 404, *Ordens da Direcção*, 1805-1827.

ANTT, Livro 412, *Ordens da Direcção*, 1785.

ANTT, Livro 426, Livro 1º de Registo de Attestações, 1788-1833.

ANTT, Livro 444, Copiador de cartas, 1761-1770.

ANTT, Livro 446, Copiador de cartas C, 1774-1779.

ANTT, Livro 458, Copiador de cartas G, 1786-1788.

ANTT, Livro 459, Copiador de cartas Lº 1º, 1788-1806.

ANTT, Livro 462, Copiador de cartas, 1806-1835.

ANTT, Livro 502, Copiador de carta B, 1770-1774.

ANTT, Livro 551, Conta corrente com a Real Fabrica, 1828-1832.

ANTT, Livro 808, Conta corrente com a Real Fabrica, 1828-1832.

ANTT, Livro 753, Diário da Fabrica da Louça, 1767-1776.

ANTT, Livro 753, Diário da Fabrica da Louça, 1767-1776.

### Referências bibliográficas

Angeli, M., *Multiscale study of stone decay by salt crystallization in porous networks*. Ph.D. thesis. Université de Cergy-Pontoise (2007).

Angeli, M., Benavente, D., Bigas, J-P., Menéndez, B., Hébert, R., David, C., Modification of the porous network by salt crystallization in experimentally weathered sedimentary stones. *Materials and Structures*, **41** (6) (2008a) 1091-1108.

Angeli, M., Bigas, J. P., Menéndez, B., Hébert, R., David, C, Influence of capillary properties and evaporation on salt weathering of sedimentary rocks. HAL archives-ouvertes, (2008b), <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00239465>.

- Apelblat, A. e Manzurola, E., Solubilities and vapour pressures of saturated aqueous solutions of sodium tetraborate, sodium carbonate, and magnesium sulfate and freezing-temperature lowerings of sodium tetraborate and sodium carbonate solutions, *J. Chem. Thermodynamics* **35** (2003) 221-238.
- Arnold, A. e Kueng, A., Crystallization and habits of salt efflorescences on walls. Methods of Investigation and Habits, in *Proceedings 5th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, ed. G. Félix, Lausanne (1985a) 255-267.
- Arnold, A. e Kueng, A., Crystallization and habits of salt efflorescences on walls II. Conditions of Crystallization, in *Proceedings 5th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, G. Félix (ed), Lausanne (1985b) 269-277.
- Assis Rodrigues, *Dicionário Técnico e Histórico de Pintura, Escultura, Arquitectura e Gravura*, Lisboa, Imprensa Nacional, verbete *Azulejo* (1876).
- Balboni, E., Espinosa-Marzal, R. M., Doehne, E., Scherer, G. W., Can drying and re-wetting of magnesium sulfate salts lead to damage of stone?, *Environ Earth Sci*, (2010), doi: 10.1007/s12665-010-0774-1.
- Bastenaire-Daudenart, F., *L'Art de Fabriquer la Faïence Recouverte d'un Émail Opaque Blanc et Coloré*, 1ª edição, Paris (1828).
- Benavente, D., Linares-Fernández, L., Cultrone, G., Sebastián, E., Influence of microstructure on the resistance to salt crystallization damage in brick, *Materials and Structures* **39** (2006) 105-113.
- Baptista Lucio, J., *Colecção de receitas, e segredos particulares*, Tomo VI, Typ. Da Viuva, Lisboa (1845).
- Borges, C., Caetano, C., Costa Pessoa, J., Figueiredo, M.O., Lourenço, A., Malhoa Gomes, M., Silva, T.P., Veiga, J.P., Monitoring the removal of soluble salts from ancient tiles by ion chromatography, *Journal of Chromatography A*, **770** (1997) 195-201.
- Brown, P.W. e Doerr, A., Chemical changes in concrete due to the ingress of aggressive species, *Cement and Concrete Research*, **30** (2000) 411-418.
- Bustorff Silva, M.J. (coord), *Igreja de Santo António de Igarassu: memória e futuro, continuidades barrocas*, ed. FRESS, Lisboa (2000).
- C1567-11, "Standard test method for determining the potential alkali-silica reactivity of combinations of cementitious materials and aggregate", in ASTM International.
- Cabo Verde, S., Silva, T., Corregidor, V., Esteves, L., Dias, M. I., Souza-Egipsy, V., Ascaso C., Wierzchos, J., Santos, L., Prudêncio, M. I., Microbiological and compositional features of green stains in the glaze of the Portuguese "Great View of Lisbon" tile panel, *Journal of Materials Science* (2015), doi: 10.1007/s10853-015-9217-4.

- Camuffo, D., Bertolin, C., Amore, C., Bergonzini, A., Brimblecombe, P., Thenardite-mirabilite cycles in historical buildings, in *9<sup>th</sup> Indoor Air Quality meeting Chalon-sur-Saone*, France, 21-23 April (2010), [http://iaq.dk/iap/iaq2010/iaq2010\\_camuffo.pdf](http://iaq.dk/iap/iaq2010/iaq2010_camuffo.pdf) [23/06/2016].
- Cannillo, V., Esposito, L., Rambaldi, E., Sola, A., Tucci, A., Microstructural and mechanical changes by chemical ageing of glazed ceramic surfaces. *Journal of the European Ceramic Society*, **29** (2009) 1561-1569.
- Cantelli, G., *Tratado de barnices, y charoles*, Trad. Francisco Vicente Orellana, Imprenta de Joseph Garcia (ed) (1755).
- Ceuleneer, A., *Le Portugal*. Notes d'art et d'archéologie, ed. Anvers (1882).
- Chaban, A., Pereira, S.R.M., Esteves, L., Peddis, F., Mimoso, J. M., Restoration of semi-industrial glazed ceramic tiles by re-firing, in *Proceedings of International Conference Glazed Ceramics in Architectural Heritage, GlazeArch2015*, LNEC, Lisboa, 02-03 Julho (2015).
- Coentro, S., Mimoso, J. M., Santos Silva, A., *Investigação da morfologia da interface vidrado/chacota em azulejos históricos*, Relatório **27/2010-NPC**, Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), Lisboa (2010).
- Coentro, S., Trindade, R. A. A., Mirão, J., Candeias, A., Alves, L. C., Silva, R. M. C., Muralha, V. S. F., Hispano-Moresque ceramic tiles from the Monastery of Santa Clara-a-Velha (Coimbra, Portugal). *Journal of Archaeological Science*, **41** (2014) 21-28.
- Coroado, J. e Gomes, C., Physical and Chemical Characterization of ceramics wall tiles, dated to the 17<sup>th</sup> century, from the "Convento de Cristo", in Tomar, Portugal, in *Trabalhos de Arqueologia* **42** – Understanding people through their pottery. Proceedings of the 7<sup>th</sup> European Meeting on Ancient Ceramics (EMAC'03). Lisboa, October 27-31, (2003) 33-39. verificar <http://www.igespar.pt/media/uploads/trabalhosdearqueologia/42/6.pdf> [08/03/2014]
- Correia, V., *Azulejos datados*, Lisboa, Imprensa Nacional (1914).
- Correia, V., *Azulejos de Arraiolos*, Atlântida, n.º 19, (s.d.).
- Correia, V., A família Oliveira Bernardes – Uma grande escola de pintura de azulejos (1ª metade do século XVIII), *A Águia*, 2ª série, vol. XII, n.º 71 e 72, Porto (1917).
- Correia, V., Oleiros e pintores de Loíça e Azulejo de Lisboa: olarias (Anjos), *Atlântida*, Vol. VIII, n.º 29-30, Lisboa (1918a).
- Correia, V., Oleiros e pintores de Loíça e Azulejo, de Lisboa. Olarias de Santa Catarina e Santos, *A Águia*, 2ª Série, Vol. XIII, N.º 77 e 78, Lisboa (1918b).
- Correia, V., *Azulejos*, Vol. 1, Livraria Gonçalves, Coimbra (1956).

- Costa Pessoa, J., Farinha Antunes, J.L., Figueiredo, M.O., Fortes, M.A., Removal and analysis of soluble salts from ancient tiles, *Studies in Conservation*, **41** (3) (1996) 153-160.
- Costa, M. L., Sanjad, T., Paiva, R. S., The mineralogy and chemistry of the German and Portuguese tiles used to face a historic building in the Amazon region and their natural susceptibility to tropical weathering, *Acta Amozinica*, **43** (3) (2013) 323-330.
- Costa, D. e Delgado Rodrigues, J., Caracterização do ambiente interno da Sé Catedral de Évora, Relatório **397/04-DM/MCMC**, DG/CHF, Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), Lisboa (2004).
- Coussy, O., Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **54** (2006) 1517-1547.
- Coutinho, M. L., Millerd, A. Z., Macedo, M. F., Biological colonization and biodeterioration of architectural ceramic materials: An overview, *Journal of Cultural Heritage* xxx (2015) xxx–xxx [in press] (24/02/2016).
- Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., De La Torre, M. J., Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing, *Eur. J. Mineral*, **13** (2001) 621-634.
- Delgado Rodrigues, J., Defining, mapping and assessing deterioration patterns in stone conservation projects, *Journal of Cultural Heritage* **16** (2015) 267–275.
- Diaz Gonçalves, T., Brito, V., Musacchi, J., The whole and the parts: Can lime coatings enhance the drying of salt laden materials?, *Construction and Building Materials*, **57** (2014) 179-189.
- Diaz Gonçalves, T. e Brito, V., Differential thermal expansion as a cause of salt decay: literature review, experiments, and modelling of micro and macro effects on Ançã limestone, *Studies in Conservation* (2016) DOI: 10.1080/00393630.2016.1140860.
- Doménech-Carbó, A. e Doménech-Carbó, M. T., Electrochemical Characterization of Archaeological Tin-Opacified Lead-Alkali Glazes and Their Corrosion Processes, *Electroanalysis* **17** (21) (2005) 1959-1969.
- Durbin, L., *Architectural tiles. Conservation and Restoration*, ed. Elsevier, Butterworth Heinemann, London (2005).
- El-Defrawi, S. A., Abd El-Fattah, W. I., Weisweiler, W., Microchemistry and Microstructure of Some Opaque Glaze/Tile Interfaces in Relation to their Physical Properties, *Ceramics International*, **21** (1995) 69-75.
- El-Gohary, M., Chemical deterioration of egyptian limestone affected by saline water. *International Journal of Conservation Science*, **2** (1) (2011) 17-28.
- Eggeman T., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, NY- USA (2001).

- Esteves, L., Azulejo. A campanha de Conservação e Restauro 1999/2001, in *Igreja da Madre de Deus - História, Conservação e Restauro*, Instituto Português dos Museus (2002) 219-227.
- Esteves, L., Mirão, J., Dias, L., Candeias, A., Mimoso, J. M., Levantamentos in-situ da degradação de azulejos e da presença de sais, in *Proc. ECR2015, III Encontro Luso-Brasileiro de Conservação e Restauro*, Universidade de Évora, Portugal, Nov. 11-14 (2015) [in *Revista Conservar Património* **23** (2016) 45-53, DOI: 10.14568/cp2015040].
- Esteves, L., Candeias, A., Mimoso, J. M., Experimental research with salt crystallization in historical Portuguese Azulejos, *International Journal of Architectural Heritage*, ----- (2016) (<http://dx.doi.org/10.1080/15583058.2015.1124301>).
- Esteves, L., Candeias, A., Mimoso, J. M., Alkaline ageing tests on historical Portuguese *azulejos* [submetido *Journal of Cultural Heritage*].
- Fares, M., *An analytical study of the blue pigment in historical Portuguese glazed tiles*, Tese de Mestrado, Università di Bologna, Bolonha (2011).
- Farid, S.B.H., Ibrahim, A.J., Al-Mayaly, H.K.H., Physical & Mechanical Properties of Chemical Resistance Ceramic Tiles and Mortar to Alkali Solution. *Al- Haitham J. for Pure & Appl. Sci*, **22** (4) (2009).
- Farinha Antunes, J.L., *Caracterização de azulejos do século XVII*, Tese de Mestrado, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa (1992).
- Farinha Antunes, J. L. e Tavares, D. S., The removal and replacing of architectural glazed tiles – azulejos. A case study, in *El Estudio y la Conservación de la Cerámica Decorada en Arquitectura*, ed. ICCROM, Roma (2003) 22-27.
- Fernandes, I., Noronha, F., Teles, M., Microscopic analysis of alkali-aggregate reaction products in a 50-year-old concrete, *Materials Characterization* **53** (2004) 295-306.
- Fernandes, I.M., *O livro de receitas da Fábrica de Miragaia : um mundo colorido*, Instituto dos Museus e da Conservação, Lisboa (2008).
- Fernández Ibáñez, C., Las sales y su incidencia en la conservación de la cerámica arqueológica, in *Monte Buciero 9, La conservación del material subacuático*, Ayuntamiento de Santoña, Spain (2003),  
[https://www.google.pt/search?q=shales&espv=2&source=lnms&sa=X&ei=PF-LU7f1G4it0QXf64DYCA&ved=0CAcQ\\_AUoAA&biw=1440&bih=766&dpr=1#q=Fern%C3%A1ndez+C.+Las+sales+y+su+incidencia+en+la+conservaci%C3%B3n+de+la+cer%C3%A1mica+arqueol%C3%B3gica](https://www.google.pt/search?q=shales&espv=2&source=lnms&sa=X&ei=PF-LU7f1G4it0QXf64DYCA&ved=0CAcQ_AUoAA&biw=1440&bih=766&dpr=1#q=Fern%C3%A1ndez+C.+Las+sales+y+su+incidencia+en+la+conservaci%C3%B3n+de+la+cer%C3%A1mica+arqueol%C3%B3gica) [02/06/2014]
- Ferreira, J., *Degradação da pedra provocada por sais em edifícios antigos*, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto (2011).

- Ferreira da Silva, J., *Arte de Louceiro. Tratado sobre o modo de fazer as louças de barro mais grossas*, Impressão Régia, Lisboa (1804).
- Figg, J., Moore, A.E., Gutteridge, W.A., On the occurrence of the mineral trona ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) in concrete deterioration products, *Cement and Concrete Research*, **6** (5) (1976) 691-696.
- Figueiredo, M.O., Silva, T.P., Veiga, J.P., Ancient glazed ceramic tiles: a long-term study from the remediation of environmental impacts to the non-destructive characterization of materials, in *Proceedings of International Seminar Conservation of Glazed Ceramic Tiles. Research and Practice*, Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), Lisboa, 15-16 Abril (2009).
- Freedland, J., *Soluble salts in porous materials: evaluating effectiveness of their removal*. Tese de Mestrado, Faculties of the University of Pennsylvania, Pennsylvania (1999).
- Fröberg, L., Kronberg, T., Törnblom, S., Hupa, L., Chemical durability of glazed surfaces, *Journal of the European Ceramic Society*, **27** (2007) 1811-1816.
- Fröberg, L., Hupa, L., Hupa, M., Corrosion of the crystalline phases of matte glazes in aqueous solutions, *Journal of the European Ceramic Society*, **29** (2009) 7-14.
- Gale, F. e Sliva, T., Masonry, in *Paint and Coating Testing Manual: Fourteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook*. USA: ASTM International (1995) p.726.
- Garofano, I., Robador, M.D., Perez-Rodriguez, J.L., Castaing, J., Pacheco, C., Duran, A., Ceramics from the Alcazar Palace in Seville (Spain) dated between the 11th and 15th centuries: Compositions, technological features and degradation processes, *Journal of the European Ceramic Society* **35** (2015) 4307-4319.
- Gazulla, M.F., Sánchez, E., González, J.M., Portillo, M.C., Orduña, M., Relationship between certain ceramic roofing tile characteristics and biodeterioration, *Journal of the European Ceramic Society*, **31** (2011) 2753-2761.
- Giacomucci, L., Bertinello, R., Salvadori, O., Martini, I., Favaro, M., Villa, F., Sorlini, C., Cappitelli, F., Microbial Deterioration of Artistic Tiles from the Façade of the Grande Albergo Ausonia & Hungaria (Venice, Italy). *Microb Ecol*, **62** (2011) 287-298.
- Grossi, C.M., Brimblecombe, P., Menéndez, B., Benavente, D., Harris, I., Déqué, M., Climatology of salt transitions and implications for stone weathering, *Science of the Total Environment*, **409** (2011) 2577-2585.
- Guilherme, A., Coroado, J., Dos Santos, J.M.F., Lühl, L., Wolff, T., Kanngießner, B., Carvalho, M.L., X-ray fluorescence (conventional and 3D) and scanning electron microscopy for the investigation of Portuguese polychrome glazed ceramics: Advances in the knowledge of the manufacturing techniques, *Spectrochimica Acta Part B* **66** (2011) 297-307.

- Guilherme, A., Buzanich, G., Radtke, M., Reinholz, U., Coroado, J., Dos Santos, J. M. F., Carvalho, M. L., Synchrotron micro-XRF with Compound Refractive Lenses (CRLs) for tracing key elements on Portuguese glazed ceramics. *J. Anal. At. Spectrom.*, **27** (2012) 966-974.
- Gupta, S., *Sodium chloride crystallization in drying porous media: influence of inhibitor*, Tese de doutoramento, Eindhoven University of Technology, Eindhoven (2013).
- Hamilton, A. e Hall, C., The mechanics of moisture-expansion cracking in fired-clay ceramics, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **46** (2013) 092003.
- Haupt, A., *A arquitectura do Renascimento em Portugal. Do tempo de D. Manuel, o Venturoso, até ao fim do domínio espanhol*, Lisboa, Editorial Presença (1886).
- Heyer, Otto C., Study of temperature in wood parts of houses throughout of the United States. U. S. Forest Service Note, U. S. Department of Agriculture. FPL-012, August (1963).
- Kopar, T. e Ducman, V., Low-vacuum SEM analyses of ceramic tiles with emphasis on glaze defects characterization, *Materials Characterization*, **58** (2007) 1133-1137.
- Lahlil, S., Xu, J., Li, W., *Influence of manufacturing parameters on the crackling process of ancient Chinese glazed ceramics*, *Journal of Cultural Heritage*, **16** (2015) 401-412.
- Leemann, A., Le Saout, G., Winnefeld, F., Rentsch, D., Lothenbach, B., Alkali-silica reaction: the influence of calcium on silica dissolution and the formation of reaction products, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** (4) (2011) 1243-1249.
- Lepierre, C., *Estudo Químico e Tecnológico sobre a Cerâmica Portuguesa Moderna*, Imprensa Nacional, Lisboa (1899).
- LERO PE-01, Ensaio de determinação da porosidade acessível à água, das massas volúmicas e do teor em água máximo, LNEC, Lisboa (2009).
- LERO PE-03, Ensaio de determinação do coeficiente de absorção de água por capilaridade, LNEC, Lisboa (1996).
- LERO PE-15, Ensaio de determinação da porometria de mercúrio. Manual de procedimentos de ensaio, LNEC, Lisboa (1997).
- LERO PE-16, Ensaio de determinação da resistência ao gelo, LNEC, Lisboa (1996).
- LERO PE-17, Ensaio de envelhecimento acelerado por humidade e temperatura com ou sem radiação, LNEC, Lisboa (1996).
- LERO PE-19, Ensaio de determinação da resistência à cristalização de sais em câmara de nevoeiro salino, LNEC, Lisboa (1996).
- Linnow, K., Halsberghe, L., Steiger, M., Analysis of calcium acetate efflorescences formed on ceramic tiles in a museum environment, *Journal of Cultural Heritage*, **8** (2007) 44-52.
- Lookeren-Campagne, K. van, Een verkeerde loop in 't vuur: an initial investigation into what Dutch archival sources can tell us about techniques and problems in the production of 17th

- and 18th century Dutch tin-glaze tiles, in *International Conference Glazed Ceramics in Architectural Heritage, GlazeArch*, July 02-03 (2015).
- López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Gomez-Villalba, L., Pérez-Monserrat, E. M., Alvarez de Buergo, M., Vivar, G., Fort, R., Archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments: Influence of firing temperature on salt crystallization decay, *Journal of the European Ceramic Society*, **33** (2013) 2031-2042.
- Lubelli, B., van Hees, R.P.J., Groot, C.J.W.P., Sodium chloride crystallization in a “salt transporting” restoration plaster, *Cement and Concrete Research*, **36** (2006) 1467-1474.
- Ludovico-Marques, M. & Chastre, C., Effect of salt crystallization ageing on the compressive behavior of sandstone blocks in historical buildings, *Engineering Failure Analysis*, **26** (2012) 247-257.
- Lupi3n, J.J. e Arjonilla, M., La b3squeda de normalizaci3n de la intervenci3n sobre material cer3mico en su contexto arquitect3nico, in *VIII Jornadas de Arte e Ci3ncia, Conserva3o e Restauro de Artes Decorativas de Aplica3o Arquitect3nica*, 22 de Setembro, Universidade Cat3lica, Porto (2012) 97-113.
- Madkoura, F. S. e Khallafb, M. K., Degradation processes of egyptian faience tiles in the step pyramid at Saqqara, *Procedia Social and Behavioral Sciences*, **68** (2012) 63-76.
- Malhoa, M., A import3ncia do diagn3stico. Intervenci3o de Conserva3o e Restauro da Igreja da Ordem Terceira de S3o Francisco da Penit3ncia, Salvador, Bah3a, in *Patrim3nio Azulejar Brasileiro. Aspectos Hist3ricos e de Conserva3o*, ed. Monumenta Bid, Minist3rio da Cultura, Bras3lia (2001) 111-125, ISBN: 85-88564-01-71.
- Mart3nez, F. S., *Tratado del secreto de pintar 3 fuego las Vidrieras de colores de esta Sta. Igl. primada de Toledo* (1718).
- Meco, J., *O azulejo em Portugal*, ed. Publica33es Alfa, Lisboa (1986).
- Mimoso, J.M., Santos Silva, A., Marinho Abreu, M., Rodrigues Costa, D., Diaz Gon3alves, T., Xavier Coentro, S., Decay of historic azulejos in Portugal: an assessment of research needs, in *Proceedings of the International Seminar “Conservation of Glazed Ceramic Tiles. Research and Practice”*, Laborat3rio Nacional de Engenharia Civil (LNEC), Lisboa, 15-16 Abril (2009).
- Mimoso, J.M., Levantamento em obra de patologias em azulejos hist3ricos. Visitas realizadas em 2009-2010. *Relat3rio 22/2011 – NPC*, LNEC, Lisboa (2011).
- Mimoso, J. M. e Pereira, S. M., Sobre a degrada3o f3sica dos azulejos de fachada em Lisboa, *Relat3rio 303/2011 – NPC*, LNEC, Lisboa (2011).

- Mimoso, J. M., Pereira, S. M., Santos Silva, A., A research on manufacturing defects and decay by glaze loss in historical portuguese azulejos, Relatório **24/2011** – NPC/NMM, LNEC, Lisboa (2011a).
- Mimoso, J. M., Pereira, S. M., Santos Silva, A., Physical-chemical characterization of historic portuguese tiles, Relatório **23/2011** – NPC/NMM, LNEC, Lisboa, (2011b).
- Mimoso, J.M. e Esteves, L., Vocabulário ilustrado da degradação dos azulejos históricos, in *Série Patologia e Reabilitação das Construções Nº06*, LNEC, Lisboa (2011).
- Mimoso, J.M., Pereira, S., Esteves, L., A matter of strength – measuring the glaze-biscuit adherence in Portuguese azulejos, in *Atas do Congresso AZULEJAR*, Universidade de Aveiro, Aveiro, Out.10-12 (2012a).
- Mimoso, J.M., Pereira, S., Esteves, L., Santos Silva, A., Degradação dos azulejos históricos portugueses em aplicações exteriores, in *Proc. Arq.Doc*, Belém, Brasil, Nov.26-28 (2012b).
- Mimoso, J.M., Pereira, S.M., Esteves, L., A tour of façade azulejos decay in Lisboa, *Atas do Congresso AZULEJAR*, Universidade de Aveiro, Aveiro, Out.10-12 (2012c).
- Mimoso, J. M. e Nobre Pais, A., Oferecer ao olhar sobre a singularidade e o interesse para o turismo cultural do património azulejar português, in *Jornadas Engenharia para a Sociedades; Investigação e Inovação; Cidades e Desenvolvimento*, LNEC, Lisboa, 18-20 junho (2012).
- Mimoso, J.M., Santos Silva, A., Martins, I.M., Costa, D., Pereira, S., Esteves, L., Nobre Pais, A., Estudo analítico de azulejos atribuídos a produção flamenga provenientes do Paço Ducal de Vila Viçosa, in *Catálogo “Da Flandres. Os azulejos encomendados por D. Teodósio I, 5º Duque de Bragança (c. 1510-1563)”*, ed: Museu Nacional do Azulejo, Fundação Casa de Bragança (2013).
- Mimoso, J. M., Azulejos históricos: de como a investigação analítica pode apoiar os conservadores-restauradores e os historiadores, in *PÓS; Revista do Programa de Pós-graduação em Artes da EBA/UFMG* **4** (8), Belo Horizonte (2014) 112-123, [ISSN: 1982-9507; ISSN Eletrónico: 2238-2045. (<http://www.eba.ufmg.br/revistapos/index.php/pos/article/view/209/127>)].
- Mimoso, J. M., Origin, early history and technology of the blue pigment in azulejos, in *International Conference Glazed Ceramics in Architectural Heritage*, GlazedArch, LNEC, July 02-03 (2015).
- Mimoso, J. M. e Esteves, L., Uma sistematização do destacamento do vidrado em azulejos, in *Proceedings of III Encontro Luso-Brasileiro de Conservação e Restauro*, Universidade de Évora, Évora, 11-14 Nov. (2015) [in *Revista Conservar Património*, **23** (2016) 9-14, DOI: [10.14568/cp2015043](https://doi.org/10.14568/cp2015043)].

- Moghadasi J., Müller-Steinhagen, H., Jamialahmadi, M., Sharif, A., Scale Deposits in porous media and their removal by EDTA injection in *Proc. of 7th Int. Conf. on Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, Tomar 1-6 julho (2007).
- Molera, J., Pradell, T., Salvadó, N., Vendrell-Saz, M., Interactions between clay bodies and lead glaze, *Journal of the American Ceramic Society*, **84** (5) (2001a) 1120-1128.
- Molera, J. e Vendrell-Saz, M., Chemical and textural characterization of tin glazes in islamic ceramics from eastern Spain, *Journal of Archaeological Science*, **28** (2001b) 331-340.
- Molera, J., Coll, J., Labrador, A., Pradell, T., Manganese brown decorations in 10<sup>th</sup> to 18<sup>th</sup> century Spanish tin glazed ceramics, *Applied Clay Science*, **82** (2013) 86-90.
- Nobre Pais, A., Pacheco, A., Coroado, A., *Cerâmica de Coimbra do século XVI-XX*, ed. Edições Inapa, Lisboa (2007).
- Nobre Pais, A., Mimoso, J. M., Dumortier, C., Esteves, L. M., Silva, M. A, Pereira, S., Graça Church revisited in *Proceedings of International Conference Glazed Ceramics in Architectural Heritage, GlazeArch2015*, LNEC, Lisboa, July 02-03 (2015a).
- Nobre Pais, A., Formiga, P., Silva, G., Hidden codes. The information on the backside of azulejos, in *Proceedings of International Conference Glazed Ceramics in Architectural Heritage, GlazeArch2015*, LNEC, Lisboa, July 02-03 (2015b).
- NP EN 1936 (2001). Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta.
- NP EN 13755 (2005). Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação da absorção de água à pressão atmosférica.
- Nunes, L., Incertezas de ensaios e medições no Laboratório de Ensaio de Rochas Ornamentais, Relatório **313/05-DM/NCMC**, LNEC, Lisboa (2005).
- Nunes, L., Preparação de superfícies polidas em materiais porosos. Experiências do DM/NPC e do CSIC/CCMA em Madrid, LNEC – Proc. 0205/11/17684, Lisboa (2011).
- Oliveira, M.M., Sanjad, T.B.C., Bastos, C.J.P., Biological degradation of glazed ceramic tiles, in *Historical Constructions*, ed: Lourenço, P. B., Roca, P., Guimarães, Portugal (2001) 337-341.
- Ortigão, R., *O culto da Arte em Portugal*, Lisboa, António Maria Pereira (1896).
- Ottosen, L. M., Dias-Ferreira, C., Ribeiro, A. B., Electrochemical desalination of historic Portuguese tiles – Removal of chlorides, nitrates and sulfates, *Journal of Cultural Heritage*, **16** (2015) 712-718.
- Pacheco, F., *Arte de la pintura: su antigüedad y grandezas*, Sevilha (1649).
- Pereira, G., *Manuelinho*, Jornal de Évora, 12 de Julho (1881).
- Pereira, G., *Estudos eborenses: história, arte, arqueologia*, Évora, Minerva Eborensis (1884).
- Pereira de Sampaio, J., *Faiança da Real Fábrica do Juncaal*, Editora Estar, Lisboa (2000).

- Pereira, S. M., Mimoso, J.M., Santos Silva, A., Physical-chemical characterization of historic portuguese tiles, *Relatório* **23**/2011 – NPC/NMM, LNEC, Lisboa (2011).
- Pereira, S. M. e Mimoso, J.M., Salt degradation of historic portuguese azulejos, *Relatório* **203**/2011-DM/NPC, LNEC, Lisboa (2011).
- Pereira, S. M. e Mimoso, J.M., Studying azulejo decay through azulejos replicants: salt/water degradation, in *Atas do Congresso AZULEJAR*, Universidade de Aveiro, Aveiro, Out.10-12 (2012).
- Perez-Monserrat, E. M., Fort, R., Lopez-Arce, P., Alvarez de Buergo, M., Varas-Muriel, M. J., Contribution of analytical techniques to determine the technologies used in the ceramic materials from the Former Workers Hospital of Maudes, Madrid (Spain), *Journal of the European Ceramic Society*, **33** (2013) 479-491.
- Piccolpasso, C., The Three Books of the Potter's Art (translation of *Li Tre Libri dell'Arte del Vasaio*), transl. and ed. R. Lightbown and A. Caiger-Smith, vol.I (1557; reprint, London, 1980).
- Queirós, J., org. PINTO, José Manuel Garcia e Orlando da Rocha, *Cerâmica portuguesa e outros estudos*, Editorial Presença, Lisboa (1987) [1ª edição de 1907].
- Rackzinsky, C. A., *Les arts en Portugal. Lettres adressées à la Société Artistique et Scientifique de Berlin, et accompagnées de documents*, ed. Jules Renouard et C.ie, Libraires-Éditeurs, Paris (1846).
- Rajabipour, F., Giannini, E., Dunant, C., Ideker, J. H., Thomas, M.D.A., Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps, *Cement and Concrete Research* **76** (2015) 130-146.
- Rasteiro, J., *Quinta e Palacio da Bacalhoa em Azeitão*, Monographia Historico-Artística, Lisboa, Imprensa Nacional (1895).
- Rasteiro, J., *Palacio e Quinta da Bacalhoa em Azeitão, Desenhos de A. Blanc. Inícios da Renascença* (1898).
- Ravaglioli, A., Krajewski, A., Stato della degradazione e ragioni del degrado: indagini chimico-fisiche e microclimatiche. Il caso del chiostro di Santa Chiara di Napoli, in *El Studio y la Conservación de la Cerámica Decorada en Arquitectura*, ICCROM, Roma (2003) 28-37.
- Rebello Pedrosa, A. F. P. de, *Materiais de Construção*, Escola do Exército, 5ª Cadeira, 1ª Parte (1882-1883).
- Ribeiro Guimarães, J., *Sumário de vária historia, narrativas, lendas, biografias, descrições de templos e monumentos, estatísticas, costumes civis, políticos e religiosos de outras eras*, Lisboa, Rolland & Semiond (1873).

- Rodriguez-Navarro, C. e Doehne, E., Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern, *Earth Surf. Process. Landforms* **24** (1999) 191-209.
- Sabugosa, O Paço de Cintra, Lisboa, Imprensa Nacional (1903).
- Salema de Carvalho, R., *A pintura do azulejo em Portugal [1675-1725]. Autorias e biografias - um novo paradigma*, Universidade de Lisboa, Faculdade de Letras, Departamento de História, Tese PhD (2012).
- Sanjad, T.A.B.C. e Costa, M., *Azulejaria histórica em Belém do Pará. Contribuição tecnológica para réplicas e restauro*, UFPA/SEDECT/FAPESPA, Gráfica e Editora Ronda, Belém (2009a).
- Sanjad, T.A.B.C. e Costa, M., Decay patterns of external glazed ceramic tiles from Amazonia historical buildings (Belém township), in *International Seminar "Conservation of Glazed Ceramic Tiles. Research and practice"*, LNEC, Lisboa, 15-16 Abril (2009b).
- Santos, R. dos, *O azulejo em Portugal*, Lisboa: Editorial Sul Limitada (1957).
- Santos Silva, A., *Degradação do betão por reacções alkalis-silica. Utilização de cinzas volantes e metacaulino para a sua preservação*, Tese de doutoramento, Escola de Engenharia da Universidade do Minho, LNEC (2006).
- Santos Simões, J. M., *Azulejaria em Portugal nos Séculos XV e XVI*, ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1969).
- Sawdy, A., Heritage, A., Pel, L., A review of salt transport in porous media, assessment methods and salt reduction treatments, *SWBSS*, Copenhagen (2008). <http://alexandria.tue.nl/openaccess/Metis237479.pdf> [17/12/2015]
- Scherer, G. W., Reply to the discussion by S. Chatterji of the paper, "Crystallization in pores", *Cement and Concrete Research*, **30** (2000) 673-675.
- Shomgline, K., Turanlib, L., Wenka, H.-R., Monteiro, P.J.M., Sposito, G., The effects of potassium and rubidium hydroxide on the alkali-silica reaction, *Cement and Concrete Research*, **33** (2003) 1825-1830.
- Silva, T. P., Figueiredo, M. O., Barreiros, M. A., Prudêncio, M. I., Decorative 18th Century Blue-and-White Portuguese Tile Panels: A Type-Case of Environmental Degradation, *Journal of Materials*, Article ID 972018 (2013) 6 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/972018>.
- Silva, T. P., Figueiredo, M. O., Barreiros, M. A., Prudêncio, M. I., Diagnosis of pathologies in ancient (seventeenth-eighteenth centuries) decorative blue-and-white ceramic tiles: green stains in the glazes of a panel depicting Lisbon prior to the 1755 earthquake, *Studies in Conservation*, **59** (2) (2014) 63-68.

- Simón Cortés, J. M., *Caracterización físico-química de las alteraciones de los paneles devocionales y via crucis del siglo XVIII en la comunidad valenciana*, Tese de doutoramento, Facultad de Bellas Artes de San Carlos, Valencia, Espanha (2012).
- Soda Ash. *Technical & Handling Guide*. General Chemical Industrial Products, <http://www.genchem.com/pdf/SodaAshTech.pdf> (2015/10/15).
- Teles, L., *Duas palavras sobre pavimentos*, ed. Tipografia da Companhia Nacional Editora, Lisboa (1896).
- Thomas, M.D.A., Fournier, B., Folliard, K.J., Resendez, Y.A., Alkali-silica reactivity field identification handbook, Report No. FHWA-HIF-12-022, U.S. Department of Transportation (2011).
- Tite, M. S., Freestone, I., Mason, R., Molera, J., Vendrell-Saz, M., Wood, N., Lead glazes in antiquity-methods of production and reasons for use, *Archaeometry* **40**, 2 (1998) 241-260.
- Vasconcellos, J. e Protes, P., *Indústria de cerâmica*, Lisboa, Biblioteca de Instrução Profissional (1907).
- Ventolà, L., Cordoba, A., Vendrell-Saz, M., Giraldez, P., Vilardell, R., Saline, M. Decorated ceramic tiles used in Catalan Modernist Architecture (c.1870 to c.1925): Composition, decay and conservation, *Construction and Building Materials*, **51** (2014) 249-257.
- Verdusch, A.G., Expansión por humedad de los productos cerámicos, in *VII Semana de Estudios Cerámicos*, Madrid, 17-20 Mayo (1965).
- Vieira Ferreira, L.F., Ferreira Machado, I., Ferraria, A.M., Casimiro, T.M., Colombari, Ph., Portuguese tin-glazed earthenware from the 16th century: A spectroscopic characterization of pigments, glazes and pastes, *Applied Surface Science*, **285P** (2013a) 144-152.
- Vieira Ferreira, L.F., Casimiro, T.M., Colombari, Ph., Portuguese tin-glazed earthenware from the 17th century. Part 1: Pigments and glazes characterization, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **104** (2013b) 437-444.
- Vieira Ferreira, L.F., Ferreira, D.P., Conceição, D.S., Santos, L.F., Pereira, M.F.C., Casimiro, T.M., Ferreira Machado, I., Portuguese tin-glazed earthenware from the 17th century. Part 2: A spectroscopic characterization of pigments, glazes and pastes of the three main production centers, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **149** (2015a) 285-294.
- Vieira Ferreira, L.F., Gonzalez, A., Pereira, M.F.C., Santos, L. F., Casimiro, T.M., Ferreira, D.P., Conceição, D.S., Ferreira Machado, I., Spectroscopy of 16th century Portuguese tin-glazed earthenware produced in the region of Lisbon, *Ceramics International*, **41 Part A** (2015b) 13433-13446. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.132>

- Viles, H., *Salt crystallization in masonry*, (2012).  
<http://www.buildingconservation.com/articles/salt-crystallisation/salt-crystallisation.htm>  
[08/06/2014]
- Viterbo, S., *Notícia de alguns pintores portugueses e de outros que, sendo estrangeiros, exerceram a sua arte em Portugal*, Lisboa, Typographia da Academia Real das Sciencias de Lisboa (1903).
- Viti, C., Borgia, I., Brunetti, B., Sgamellotti, A., Mellini, M., Microtexture and microchemistry of glaze and pigments in Italian Renaissance pottery from Gubbio and Deruta, *Journal of Cultural Heritage*, **4** (2003) 199-210.
- von Konow, T., [European Commission, Suomenlinnan hoitokunta](#) *The study of salt deterioration mechanisms. Decay of brick walls influenced by interior climate changes. European Heritage Laboratories – Raphaël 1999*. Helsinki: The Governing Body of Suomenlinna (2002) pp.142.
- Watt, D. e Colston, B., *Conservation of historic buildings and their contents: addressing the conflicts*, Routledge, London (2016).
- Wetzel, A., Zurbriggen, R., Herwegh, M., Greminger, A., Kaufmann, J., Long-term study on failure mechanisms of exterior applied tilings, *Construction and Building Materials*, **37** (2012) 335-348.
- Wilfred Mtani, I., Salt deterioration of historic mortards in tropical climate: analysis and characterisation, PhD thesis, Structural Materials and Engineering Series, nº.26, University of Kassel (2016).
- Xavier, A.V., Arte da Louça Vidrada: extrahida do Tomo II. a folhas 578. da Enciclopedia Methodica, Lisboa, Impressão Régia (1805).
- Yriarte, C., “Une visite a l’Exposition Rétrospective de Lisbonne”, *Revue des deux mondes*, Paris, Tome 51, (Junho 1882).
- Yu, S. e Oguchi, C. T., Complex relationships between salt type and rock properties in a durability experiment of multiple salt–rock treatments, *Earth Surf. Process. Landforms*, **34** (2009) 2096-2110.
- Zeza, F. e Macrì, F., Marine aerosol and stone decay, *The Science of the Total Environment*, **167** (1995) 123-143.



# Publicações realizadas neste período enquadradas na investigação realizada

---

Esteves, L., Mirão, J., Dias, L., Candeias, A., Mimoso, J. M., Levantamentos in-situ da degradação de azulejos e da presença de sais, in *Proc. ECR2015, III Encontro Luso-Brasileiro de Conservação e Restauro*, Universidade de Évora, Portugal, Nov. 11-14 (2015) [in *Revista Conservar Património* **23** (2016) 45-53, DOI: 10.14568/cp2015040].

Esteves, L., Candeias, A., Mimoso, J. M., Experimental research with salt crystallization in historical Portuguese Azulejos, *International Journal of Architectural Heritage*, (2016) (<http://dx.doi.org/10.1080/15583058.2015.1124301>).

Mimoso, J. M. e Esteves, L., Uma sistematização do destacamento do vidrado em azulejos, in *Proceedings of III Encontro Luso-Brasileiro de Conservação e Restauro*, Universidade de Évora, Évora, 11-14 Nov. (2015) [in *Revista Conservar Património*, **23** (2016) 9-14, DOI: [10.14568/cp2015043](http://dx.doi.org/10.14568/cp2015043)].

Esteves, L., Candeias, A., Mimoso, J. M., Alkaline ageing tests on historical Portuguese *azulejos* [submetido no *Journal of Cultural Heritage*].

Esteves, L., Candeias, A., Mimoso, J.M., Accelerated ageing tests on *azulejos* in the presence of sodium carbonate [já preparado, a submeter].

Pinto de Matos, M. A., Mimoso, J. M., Nobre Pais, A., Esteves, M. L., Menezes, M., Portuguese Azulejos, World Heritage, in *Proceedings of International Conference Glazed Ceramics in Architectural Heritage, GlazeArch2015*, LNEC, Lisboa, July 02-03 (2015).

Nobre Pais, A., Mimoso, J. M., Dumortier, C., Esteves, M. L., Silva, M. A., Pereira, S., Graça Church revisited, in *Proceedings of International Conference Glazed Ceramics in Architectural Heritage, GlazeArch2015*, LNEC, Lisboa, July 02-03 (2015).

Mimoso, J. M., Nobre Pais, A., Campelo, J., Esteves, M. L., An unlikely catalogue of the production of azulejos by Fábrica Roseira of Lisbon circa 1870, in *Proceedings of International Conference Glazed Ceramics in Architectural Heritage, GlazeArch2015*, LNEC, Lisboa, July 02-03 (2015).

Nobre Pais, A., Mimoso, J. M., Azevedo Lima, C., Esteves, M. L., Ouro sobre o azul(ejo) / Gold over azul(ejo), in *Proceedings of International Conference Glazed Ceramics in Architectural Heritage, GlazeArch2015*, LNEC, Lisboa, July 02-03 (2015).

Nobre Pais, A. e Esteves, L., Devolver ao Olhar, in *A Herança de Santos Simões. Novas Perspectivas para o Estudo da Azulejaria e da Cerâmica*, Edições Colibri, Lisboa (2014).

Mimoso, J.M., Pereira, S., Esteves, L., A matter of strength – measuring the glaze-biscuit adherence in Portuguese azulejos, in *Atas do Congresso AZULEJAR*, Universidade de Aveiro, Aveiro, Out.10-12 (2012).

Mimoso, J.M., Pereira, S., Esteves, L., Santos Silva, A., Degradação dos azulejos históricos portugueses em aplicações exteriores, in *Proc. Arq.Doc*, Belém, Brasil, Nov.26-28 (2012).

Mimoso, J.M., Santos Silva, A., Martins, I.M., Costa, D., Pereira, S., Esteves, L., Nobre Pais, A., Estudo analítico de azulejos atribuídos a produção flamenga provenientes do Paço Ducal de Vila Viçosa, in *Catálogo “Da Flandres. Os azulejos encomendados por D. Teodósio I, 5º Duque de Bragança (c. 1510-1563)”*, ed: Museu Nacional do Azulejo, Fundação Casa de Bragança (2013).

Pinto de Matos, M. A., Nobre Pais, A., Esteves, L., Returning to the light. A Project for the inventory and restoration of a large and unknown collection of azulejos from the Museu Nacional do Azulejo, in *Atas do Congresso AZULEJAR*, Universidade de Aveiro, Aveiro, Out.10-12 (2012).

Mimoso, J. M., Pereira, S. R. M., Esteves, L., A tour of façade azulejos decay in Lisbon, in *Atas do Congresso AZULEJAR*, Universidade de Aveiro, Aveiro, Out.10-12 (2012).





UNIVERSIDADE DE ÉVORA  
INSTITUTO DE INVESTIGAÇÃO  
E FORMAÇÃO AVANÇADA



HERITAS [PhD] [REF.º: PD/00297/2013]



**Contactos:**

Universidade de Évora

Instituto de Investigação e Formação Avançada - IIFA  
Palácio do Vimioso | Largo Marquês de Marialva, Apart. 94

7002-554 Évora | Portugal

Tel: (+351) 266 706 581